

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Albert KÖHLER,

Ancien Élève de l'École Polytechnique, Capitaine d'artillerie.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES CHALEURS DE FORMATION ET DE
DÉCOMPOSITION DE QUELQUES DÉRIVÉS TRINITRÉS DE
LA SÉRIE AROMATIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 décembre 1901, devant la Commission d'Examen.

MM. BARBIER, *Président.*

GOUY, }
VIGNON, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1901



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Albert KÖHLER,

Ancien Élève de l'École Polytechnique, Capitaine d'artillerie.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES CHALEURS DE FORMATION ET DE
DÉCOMPOSITION DE QUELQUES DÉRIVÉS TRINITRÉS DE
LA SÉRIE AROMATIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1901, devant la Commission d'Examen.

MM. BARBIER, *Président.*

GOUY, { *Examineurs.*
VIGNON, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1901

UNIVERSITÉ DE LYON.

FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON.

MM.		
Doyen.....	DEPÉRET, I. 	Correspondant de l'Institut.
Assesseur.....	VIGNON, I. 	
Professeur honoraire.	LAFON,  I. 	
Professeurs.....	ANDRÉ,  I. 	Astronomie physiq.
	BARBIER,  I. 	Chimie générale.
	GOUY, I. 	Physique.
	GÉRARD, I. 	Botanique.
	DUBOIS,  I. 	Physiologie générale et comparée.
	DEPÉRET, I. 	Géologie.
	KOEHLER, I. 	Zoologie.
Professeur adjoint....	OFFRET, I. 	Minéralogie théori- que et appliquée.
	VIGNON, I. 	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'A- griculture.
	FLAMME, I. 	Mathématiques appli- quées.
	VESSIOT, I. 	Mathém. pures.
	VAUTIER, I. 	Physique.
Chargés de cours et Maîtres de confé- rences.....	LAGRULA.....	Astronomie.
	AUTONNE, I. 	Mathématiques.
	CARTAN, A. 	Mathématiques.
	COUTURIER, A. 	Chimie appliquée.
	RIGOLLOT, I. 	Phys. industrielle.
	RICHE, I. 	Géologie.
	COUVREUR, I. 	Physiologie.
	RAY, A. 	Botanique.
	WEISS, A. 	Physique.
Secrétaire.....	DARBOUX, A. 	Zoologie.
	TISSIER, I. 	Chimie générale.
	BEAUDUN, I. 	

A LA MÉMOIRE
DE
MON PÈRE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LES CHALEURS DE FORMATION

ET DE DÉCOMPOSITION

DE

QUELQUES DÉRIVÉS TRINITRÉS DE LA SÉRIE AROMATIQUE.

INTRODUCTION.

Je me suis proposé, dans le présent Travail, de déterminer avec le plus de précision possible, compatible avec les appareils dont j'ai pu disposer, les chaleurs de formation et de décomposition de quelques dérivés trinitrés aromatiques.

Les chaleurs de formation ont été déterminées par combustion dans l'obus calorimétrique Mahler.

Les chaleurs de décomposition ont été déduites, pour chaque corps, de sa chaleur de formation et de la chaleur de formation des produits de sa décomposition en vase clos.

J'ai employé comme mode de décomposition le procédé de la combustion dans une éprouvette en acier d'une faible capacité intérieure, close hermétiquement pendant la combustion, et susceptible de résister à des pressions de plusieurs milliers d'atmosphères.

Ce procédé et les appareils qui s'y rapportent ont été spécialement étudiés et établis par MM. Berthelot, Sarrau et Vieille pour leurs recherches sur les matières explosives. La description de ces appareils et leur manipulation se trouvent exposées dans le *Traité* de M. Berthelot sur la force des matières explosives, dans le *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, et plus récemment dans le deuxième Supplément du *Dictionnaire de Wurtz*. Je pourrai donc me contenter plus loin d'une description très sommaire de ces appareils et la borner à ce qui est nécessaire pour faciliter la lecture du texte.

Je me suis servi plus particulièrement d'éprouvettes d'une capacité de 22 cm^3 . Ces appareils sont construits par Golaz avec la précision habituelle de ce constructeur.

L'analyse des produits de la décomposition ne peut être faite qu'après refroidissement; mais, au moment de la combustion, ces produits sont très condensés et le rapprochement moléculaire qui en est la conséquence facilite des réactions ultérieures qui modifient plus ou moins profondément leur état initial. J'ai cherché, par quelques expériences spéciales, à réduire l'amplitude de ces réactions et à déterminer ainsi, par différence, leur nature.

Les dérivés trinitrés expérimentés sont les suivants :

(b_1) 1.3.5. Trinitrobenzène.

(t_1) 2.4.6. Trinitrométhylbenzène.

- (*x*) 2.4.6. Trinitro-1-3-diméthylbenzène.
- (*m*) 2.4.6. Trinitro-1-3-5-triméthylbenzène.
- (*p*) 2.4.6. Trinitrophénol.
- (*r*) 2.4.6. Trinitrophènediol-1-3.
- (*c*) 2.4.6. Trinitro-3-méthylphénol.
- (*a*) 2.4.6. Trinitro-aminobenzène.
- (*b*₂) acide 2.4.6. Trinitrobenzoïque.

Ce sont tous des trinitrés symétriques. J'ai ajouté le :
 (*t*₂) 3.4.6. Trinitrométhylbenzène, fusible à 104°, dans
 le but de rechercher l'influence des positions relatives des
 groupes AzO².

Les neuf premiers corps permettent de se rendre
 compte de l'influence relative des groupements



sur les chaleurs de formation et de décomposition et sur
 le mode de décomposition.

J'ai peu de choses à dire sur la préparation des corps
 expérimentés : je me suis servi, en général, des procédés
 de préparation connus et décrits soit dans le *Dictionnaire*
de Wurtz, soit dans le *Handbuch* de Beilstein. Je dirai
 seulement quelques mots sur le trinitrométhylbenzène, le
 trinitrodiméthylbenzène et le trinitroaminobenzène.

2.4.6. *Trinitrométhylbenzène*. — J'ai préparé ce
 corps par nitration du paranitrométhylbenzène dans les
 conditions suivantes :

On dissout une partie de paranitrométhylbenzène dans
 seize parties d'acide sulfurique à 92 pour 100 de SO⁴H²;
 on ajoute trois parties d'acide nitrique à 92 pour 100 de

AzO^3H , et l'on chauffe le mélange au bain-marie. La réaction ne tarde pas à se déclarer et se continue d'une façon très calme. On prolonge le chauffage au bain-marie bouillant pendant quatre à cinq heures, puis on laisse refroidir. Le trinitrométhylbenzène cristallise dans le milieu acide en écailles brillantes qu'on sépare facilement par essorage. On purifie le produit par cristallisations dans l'alcool.

Trinitrodiméthylbenzène. — Ce corps s'obtient facilement par nitration en deux temps du xylène commercial.

100^{gr} de xylène sont ajoutés peu à peu, en agitant et en refroidissant, à un mélange de 200^{gr} d'acide nitrique à 40° B. et de 400^{gr} d'acide sulfurique ordinaire. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe le mélange pendant trente minutes au bain-marie bouillant. On laisse refroidir et l'on sépare le produit huileux qui s'est formé et qui est constitué en majeure partie par des mononitroxylènes isomériques.

Pour la deuxième nitration, on emploie pour une partie du produit huileux un mélange de quatre parties d'acide sulfurique à 92 pour 100 de SO^4H^2 , et de deux parties d'acide nitrique à 92 pour 100 de AzO^3H . La nitration se fait à froid. Lorsqu'elle paraît terminée, on chauffe le mélange au bain-marie bouillant pendant trente minutes, on laisse refroidir et l'on précipite par l'eau. Le précipité est constitué en majeure partie par du trinitrométadiméthylbenzène qui est souillé par un mélange huileux de dérivés nitrés de l'orthoxylène et du paraxylène. On fait

bouillir le précipité avec de l'alcool qui dissout abondamment le mélange huileux et on lave le résidu avec de l'alcool froid dans lequel le trinitrométadiméthylbenzène est à peu près insoluble. Le produit est finalement purifié par cristallisation dans l'acétone.

Trinitroaminobenzène. — J'ai préparé d'abord ce corps par la méthode classique qui consiste à traiter le chlorure de picryle en solution alcoolique chaude par de l'ammoniaque alcoolique. J'ai trouvé ensuite plus avantageux d'employer la méthode de Perkins, qui consiste à chauffer l'hexanitro-oxanilide avec de l'acide sulfurique concentré (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. X, p. 801).

CHAPITRE I.

CHALEURS DE FORMATION.

Je me suis exclusivement servi, pour la détermination des chaleurs de formation, de l'obus calorimétrique Mahler; les combustions ont été faites dans les conditions habituelles, au sein d'oxygène à 25 atmosphères.

J'avais débuté avec des poids de matière voisins de 1^{gr}. Mais la combustion des dérivés trinitrés est beaucoup plus rapide que celle des charbons ou des huiles pour lesquels l'obus Mahler a été spécialement établi. La flamme produite est plus chaude et attaque l'émail du couvercle et de la région supérieure de l'obus. J'ai dû, de suite, pour éviter la mise hors de service de l'appareil, réduire les poids de matière à 0^{gr},7 environ. Dans ces conditions, le dégagement de chaleur est faible, la variation de température n'atteint pas en général 1° et la précision de la mesure laisse à désirer.

Pour remédier en partie à cet inconvénient, j'ai associé à chaque corps une petite quantité de naphthaline, de façon à porter la variation de température au voisinage de 3°. On gagne ainsi en précision sur l'ensemble de la mesure, mais la chaleur cherchée devient alors une fraction de la chaleur totale, fraction à laquelle s'appliquent intégrale-

ment toutes les erreurs d'expériences. Toutefois, la précision dans la mesure de la chaleur cherchée est en définitive un peu accrue.

J'ai fait, dans ces conditions, 47 combustions, parmi lesquelles quelques-unes sur de la naphthaline seule pour déterminer la valeur en eau de l'appareil. Les équations résultant de ces mesures, traitées par la méthode des moindres carrés, m'ont donné pour les chaleurs de combustion de 1^{er}, à volume constant, exprimées en petites calories, les nombres suivants :

$$b_1 = 3124,$$

$$t_1 = 3621,$$

$$x = 4074,$$

$$m = 4465,$$

$$p = 2709,$$

$$r = 2295,$$

$$a = 3019,$$

$$c = 3196,$$

$$b_2 = 2627.$$

D'après la théorie, l'erreur probable d'une détermination isolée atteignait 12 calories, et les erreurs probables des nombres trouvés variaient de 2 à 14 calories.

Ces résultats manquaient de précision ; j'ai cherché à les améliorer.

Le manque de précision tenait à deux causes : d'une part, l'insuffisance du poids de matière brûlée et, d'autre part, les erreurs du thermomètre.

Pour remédier à la première de ces deux causes, j'avais d'abord, pour remplacer l'obus Mahler, fait construire un

appareil en acier demi-dur, garni intérieurement de platine et pour lequel j'avais emprunté partie des dispositions de l'obus Mahler et partie des dispositions de la bombe calorimétrique de M. Berthelot. Les différents détails de cet appareil avaient été longuement étudiés et son fonctionnement, dans les premiers essais, ne laissait apercevoir aucune imperfection grave. Il permettait de faire, sans danger, la combustion de 2^{es}, 5 à 3^{es} de matière. Malheureusement, la garniture de platine, qui avait $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur, n'a pas tardé à se fissurer, mettant ainsi momentanément l'appareil hors d'usage. Il aurait fallu remplacer la chemise de platine par une autre un peu plus épaisse et surtout mieux ajustée sur l'acier. J'ai dû reculer devant la dépense qu'aurait entraînée cette substitution. Je suis alors revenu à l'obus Mahler auquel j'ai apporté une légère modification qui m'a permis d'accroître suffisamment le poids de matière brûlée.

J'ai fait souder à l'or, aux deux tiges de platine qui amènent le courant dans l'intérieur de l'obus, normalement à leur direction, deux feuilles de platine ayant la forme de segments de cercle d'un diamètre presque égal au diamètre intérieur de la partie supérieure de l'obus et un peu plus grands qu'un demi-cercle. Ces deux segments sont disposés à quelques millimètres l'un au-dessus de l'autre, chevauchant l'un sur l'autre et de telle sorte qu'en projection horizontale ils forment dans leur ensemble un cercle entier. Pendant la combustion, la flamme vient se briser sur ces segments et l'émail est suffisamment protégé.

J'ai pu, avec cette modification, brûler dans l'obus des poids de matière variant de 1^{er}, 1 à 1^{er}, 5.

Je disposais, pour la mesure des variations de température, de thermomètres Baudin, à tige émaillée et à divisions rectifiées. Les écarts de ces instruments avec l'étalon normal n'atteignent $\frac{1}{100}$ de degré en aucun point de l'échelle, mais les différences des indications entre deux points quelconques de l'échelle peuvent être entachées d'erreurs supérieures à $\frac{1}{100}$ de degré. Il était donc indispensable de corriger les irrégularités possibles de la division.

J'ai déterminé les corrections par un calibrage complet, en suivant les méthodes décrites tout au long dans le *Traité de Thermométrie de précision* de M. Guillaume.

Il fallait d'abord substituer à la division du tube, qui est faite en parties sensiblement d'égal volume, une division idéale en parties d'égale longueur, de façon à pouvoir faire une interpolation pour les points intermédiaires entre les points principaux du calibrage.

Pour cela, j'ai fait des photographies des divisions de chaque thermomètre, de degré en degré, chaque photographie embrassant un intervalle d'un peu plus d'un degré, de façon à pouvoir raccorder chaque cliché avec les deux clichés voisins. L'appareil photographique était placé dans une position horizontale invariable et le thermomètre suspendu à un fil fin passant sur une très petite entaille pratiquée dans une tringle métallique fixée à un mur. Le réservoir du thermomètre était plongé dans un vase plein de glycérine pour annuler ses oscillations. On pouvait ainsi déplacer le thermomètre tout le long d'une verticale invariable et obtenir des clichés dont les parties communes se superposaient rigoureusement. Les choses

étaient disposées de façon à obtenir une image un peu agrandie des divisions.

J'ai, en outre, photographié à une échelle réduite une règle divisée en millimètres et demi-millimètres, d'une grande précision, construite par Barriquand.

En superposant le cliché de la règle, couche contre couche, successivement aux divers clichés du thermomètre, il est très facile, en s'aidant d'une forte loupe, d'établir avec précision une table de correspondance entre les divisions du tube et les divisions d'égale longueur de la règle.

Pour faciliter l'exposition, je choisirai comme exemple le thermomètre dont je me suis servi le plus fréquemment, le n° 15415. Ce thermomètre est gradué de $14^{\circ},8$ à $26^{\circ},7$. Cet intervalle correspond à 1056,7 divisions de la règle. Le $\frac{1}{20}$ d'une demi-division de la règle, facilement appréciable, vaut ainsi un peu moins de $0^{\circ},0003$. J'ai pris, comme points principaux du calibrage, les points de division de l'intervalle de $14^{\circ},8$ à $26^{\circ},7$ en onze parties d'égale longueur.

Le calibrage complet a consisté à observer, dans toutes les positions possibles, des colonnes de mercure ayant sensiblement 1, 2, 3, . . . , 10 fois la longueur de l'intervalle compris entre deux points principaux consécutifs. On amenait chaque fois les extrémités de chaque colonne dans le voisinage des points principaux, et on lisait la position des extrémités sur la graduation même du thermomètre. Les lectures ont été faites deux fois, en faisant voyager chaque colonne dans les deux sens et prenant la moyenne des nombres obtenus. J'ai fait ces lectures de la façon suivante :

Le thermomètre reposait, soit horizontalement pour les colonnes courtes, soit dans une position légèrement inclinée pour éviter le mouvement des colonnes longues, sur deux supports placés sur une table. En face de lui, un appareil de photographie, reposant sur la table, pouvait glisser, en s'appuyant contre une règle, parallèlement à la direction du thermomètre. L'image du thermomètre était reçue sur une glace polie et examinée avec une loupe de mise au point. On amenait à chaque fois, par un déplacement convenable de l'appareil, l'image de l'extrémité de la colonne entre deux traits de repère très voisins tracés vers le milieu de la glace, de façon à éviter dans les lectures toute erreur de parallaxe.

Les lectures ainsi faites conduisent pour chaque colonne à des équations donnant les différences des lectures de chaque extrémité. Ces équations sont de la forme

$$(1) \quad 15^{\circ},871 - 14^{\circ},804 = 1^{\circ},067.$$

La colonne de longueur 1 conduit à 11 équations, la colonne de longueur 2 à 10 équations, et ainsi de suite jusqu'à la colonne de longueur 10, qui conduit à 2 équations.

Une fois en possession de ces

$$11 + 10 + 9 + 8 + 7 + 6 + 5 + 4 + 3 + 2 = 65 \text{ équations,}$$

j'en ai transformé, à l'aide de la table de correspondance, les termes en divisions d'égale longueur de la règle. Puis j'ai pris, dans chaque série, les différences entre les deuxièmes membres de ces nouvelles équations et les longueurs moyennes correspondantes de chaque colonne,

soit

$$\frac{1056,7}{11} = 96,1$$

pour la colonne de longueur 1,

$$\frac{2.1056,7}{11} = 192,1$$

pour la colonne de longueur 2, etc.

En appelant $x_1, x_2, \dots, x_{12}$ les corrections de calibre des points principaux, et λ la longueur moyenne d'une colonne, j'ai obtenu ainsi 65 équations de correction de la forme

$$(1) \quad x_1 - x_2 + \lambda_1 = -1,1.$$

Ces équations contiennent, de toutes les manières possibles, les différences $x_p - x_q$, p et q variant de 1 à 12. Traitées par la méthode des moindres carrés, elles donnent, en supposant

$$x_1 = x_{12} = 0,$$

les valeurs des corrections des points principaux. Ces corrections x sont exprimées en divisions de la règle; en les multipliant par le rapport $\frac{11,9}{1056,7}$, elles deviennent des corrections y , exprimées en degrés.

Je divise maintenant le tube en degrés d'égale longueur et je prends, parmi les divisions ainsi obtenues, celles qui correspondent aux points principaux. J'applique à ces divisions les corrections y ; les nombres obtenus sont ceux qui devraient être inscrits sur le tube, si sa graduation était exacte.

Je divise ensuite chaque intervalle compris entre deux points principaux consécutifs en 10 parties d'égale lon-

gueur et je calcule par interpolation les corrections des 9 points intermédiaires. Je forme ainsi un Tableau dont voici les premiers termes, que je transcris seulement de deux en deux, pour abréger l'écriture :

I. Divisions en parties d'égale longueur, exprimées en divisions de la règle.			IV. Divisions en parties d'égale longueur, exprimées en degrés.	V. Températures corrigées.
	II. Corrections x .	III. Corrections y .		
0	$x_1 = 0$	0	$14,800^0$	$14,800^0$
19,2		0	15,016	15,016
38,4		0	233	233
57,6		-0,001	449	448
76,9		-0,001	665	664
96,1	$x_2 = -0,07$	-0,001	882	881
115,3		-0,002	16,098	16,096
134,5		-0,003	315	312
153,7		-0,005	531	526
172,9		-0,007	747	740
192,1	$x_3 = -0,75$	-0,009	964	955
211,3		-0,011	17,180	17,169
.....				

Si la graduation du thermomètre était exacte, les nombres de la colonne V de ce Tableau devraient être ceux qu'on lit sur le thermomètre aux points correspondant aux nombres de la colonne I. Mais, en passant, à l'aide de la Table de correspondance, des nombres de la colonne I aux températures marquées sur le tube, j'obtiens les nombres inscrits dans la première colonne du Tableau qui suit. Les différences entre ces nombres et ceux de la colonne V sont les corrections définitives

à faire subir aux températures lues sur le tube :

Températures lues sur le tube.	Corrections.
⁰ 14,800	0
15,014	+0,002
230	+0,003
446	+0,002
663	+0,001
879	+0,002
16,094	+0,002
309	+0,003
525	+0,001
741	—0,001
953	+0,002
17,166	+0,003
.....	

La Table complète ainsi obtenue permet de lire facilement, par une interpolation à vue, les corrections d'une température quelconque.

Cette Table laisse subsister une petite erreur, due à l'hypothèse inexacte que l'on a faite, à savoir que les corrections x_1 et $x_{1,2}$ des points extrêmes sont nulles. Je me suis affranchi de cette erreur en rapportant les mesures de chaleurs dégagées dans chaque combustion à une valeur en eau fictive de l'appareil, déterminée par combustion de petites quantités de naphthaline.

Il est facile de voir qu'en opérant ainsi l'erreur en question est éliminée.

Soient t et T les températures extrêmes du thermomètre, c'est-à-dire, dans le cas actuel, $14^{\circ},800$ et $26^{\circ},700$, t' et T' les températures exactes correspondantes. Appe-

lons ε la différence

$$T' - t' = (T - t).$$

L'erreur par degré laissée par la Table est

$$\frac{\varepsilon}{11,9} = \tau,$$

de telle sorte qu'une différence de température Δ , corrigée d'après la Table, devrait être remplacée par l'expression exacte $\Delta(1 + \tau)$.

Soient M la valeur en eau exacte de l'appareil et q la chaleur de combustion d'un poids p d'une substance S . Je détermine une valeur fictive M' de l'équivalent en eau de l'appareil par des combustions de naphtaline et par des équations approchées telles que

$$(1) \quad (M' + P) \Delta = A,$$

et une chaleur de combustion q' par des combustions de poids p de la substance S , à l'aide de la valeur M' déduite de (1) et d'équations approchées telles que

$$(2) \quad (M' + P) \Delta' = q'.$$

Les équations exactes que je devrais écrire sont

$$(3) \quad (M + P) \Delta(1 + \tau) = A.$$

$$(4) \quad (M + P) \Delta'(1 + \tau) = q.$$

En divisant (1) par (2) et (3) par (4), il vient successivement

$$\frac{\Delta}{\Delta'} = \frac{A}{q'}$$

et

$$\frac{\Delta}{\Delta'} = \frac{A}{q}.$$

d'où, nécessairement : $q' = q$. L'erreur a donc disparu d'elle-même.

On sait que les indications du thermomètre à mercure sont plus régulières quand la température est ascendante que lorsqu'elle est descendante. J'ai cherché à profiter de cette plus grande régularité et j'ai essayé de rendre la température du calorimètre ascendante à la fois dans la période qui précède et dans celle qui suit la combustion, en remplissant l'enceinte extérieure du calorimètre d'eau à une température un peu supérieure à la température finale présumée. Mais j'ai dû renoncer à cet artifice ; car, dans les quelques essais que j'ai faits dans ce sens, il se produisait constamment un dépôt de rosée sur le calorimètre.

J'ai dû me borner à maintenir la température descendante pendant la période qui précède et pendant celle qui suit la combustion. Il est en effet indispensable, pour éliminer les erreurs dues à la capillarité, que la marche de la température soit du même sens pendant ces deux périodes. S'il en est ainsi, le retard capillaire a le même signe dans les deux cas et disparaît de lui-même de la différence des températures. Si, au contraire, la température était ascendante pendant la période préliminaire et descendante pendant la période finale, le retard capillaire aurait un signe différent dans les deux cas et la différence des températures serait entachée du double de l'erreur. Cette erreur est assez grande pour les thermomètres à gros réservoir et à longs degrés, comme le sont les thermomètres calorimétriques. Dans le thermomètre n° 15415, le retard capillaire atteint $0^{\circ},005$.

J'ai cherché à rendre toutes les mesures de chaleurs de

combustion que j'ai faites aussi solidaires que possible, en entremêlant la nature des substances brûlées, en intercalant des combustions de naphthaline destinées à la détermination de la valeur en eau de l'appareil et en brûlant de temps en temps deux substances différentes à la fois. Cette manière de faire présente l'avantage que les diverses mesures relatives à une même substance sont faites à plusieurs jours, souvent à de longs jours d'intervalle, avec des conditions extérieures et des températures initiales différentes, et en embrassant pour l'ensemble de ces mesures une région assez étendue du thermomètre. En faisant, au contraire, successivement et coup sur coup les combustions diverses d'une même substance, on se tient, comme emprisonné, dans des conditions identiques, et l'accord facile des résultats est moins une garantie de leur valeur qu'une conséquence nécessaire de l'identité des conditions.

J'ai peu de chose à dire sur le maniement proprement dit de l'obus Mahler. Je ferai seulement remarquer qu'il est nécessaire de s'assurer à chaque fois que le robinet pointeau ne fuit pas. Plusieurs irrégularités dans les mesures que j'ai constatées au début de mes expériences n'avaient d'autres causes que de légères fuites par le robinet. Depuis, j'ai toujours eu le soin, après le remplissage de l'obus en oxygène comprimé, de coiffer la partie supérieure du robinet d'un bout de tube de caoutchouc plongeant dans un peu d'eau et de ne considérer la fermeture comme bien assurée que lorsque, après une minute environ, il ne s'était dégagé aucune bulle gazeuse par le tube.

En ce qui concerne les mesures calorimétriques propre-

ment dites et les calculs qui s'y rapportent, je les ai effectués d'après les méthodes habituelles. Je n'insisterai que sur quelques points particuliers.

Les lectures du thermomètre ont été faites à l'aide d'un viseur à lunette.

J'ai toujours introduit dans l'obus, avant chaque expérience, 5^{cc} d'eau pour assurer la condensation totale de l'eau formée pendant la combustion.

L'acide azotique formé pendant la combustion a été dosé, après chaque expérience, par titrage à l'aide d'une liqueur diluée d'ammoniaque, en présence de rouge Congo comme indicateur.

J'ai employé pour l'allumage une spirale de fil fin de fer de 10^{cm} de longueur, pesant 0^{gr}, 011 et développant par sa combustion 18^{cal}. Pour toutes les combustions de naphthaline destinées à fixer la valeur en eau de l'appareil, j'ai toujours retrouvé une fraction du fer non brûlé; j'ai, bien entendu, tenu compte chaque fois du poids de cette fraction.

La correction du refroidissement a toujours été faite d'après la méthode de Regnault. Il subsiste quelquefois une légère incertitude dans l'application de cette méthode, lorsque la décroissance des indications du thermomètre n'est pas très régulière pendant la période postérieure à la combustion. Soient

$$\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p, T_1, T_2, \dots, T_n$$

les températures successives observées après l'inflammation. J'appelle θ les températures atteintes pendant la combustion et T les températures postérieures à la combus-

tion. Il arrive quelquefois qu'on ne voit pas très bien à quel moment on doit cesser d'appeler une température θ pour l'appeler T , et il peut résulter d'un choix mal fait pour T , des erreurs assez importantes. Voici comment j'ai toujours opéré pour éluder cette difficulté :

Je choisis T_1 aussi bien que je le peux. Soient alors ΔT la variation moyenne de la température pendant une minute et T_m la moyenne des températures de T_1 à T_n . Les quantités

$$T_1, T_2 - \Delta T, T_3 - 2\Delta T, \dots, T_n - (n-1)\Delta T$$

sont toutes des évaluations de T_1 ; leur moyenne est sans doute plus approchée de la vérité que T_1 . Cette moyenne a pour valeur

$$T_f = T_m - \frac{n-1}{2} \Delta T.$$

C'est cette température T_f , ainsi déterminée, que je choisis au lieu de T_1 et à laquelle j'applique la correction du refroidissement.

Un procédé analogue peut d'ailleurs s'appliquer à la période antérieure à la combustion, dans le cas exceptionnel où la marche de la température pendant cette période ne serait pas régulière.

J'ai fait pour chaque combustion la correction de température due à la portion non immergée du thermomètre. Cette correction est généralement peu importante, mais elle atteint quelquefois plusieurs millièmes de degré et ne peut plus être négligée. Si l'on appelle θ la division jusqu'à laquelle le thermomètre plonge dans l'eau du calorimètre, τ la température ambiante, t_0 et T_f les tempéra-

tures initiale et finale du calorimètre, la correction à faire à la variation de température $\Delta = T_f - t_0$ est la différence des deux expressions

$$+ \alpha(T_f - \theta)(T_f - \tau)$$

et

$$+ \alpha(t_0 - \theta)(t_0 - \tau).$$

Cette différence a pour valeur

$$+ \alpha(T_f - t_0)(T_f + t_0 - \theta - \tau),$$

α étant un coefficient que j'ai pris égal à 0,00014.

Voici les détails de deux expériences prises parmi les diverses combustions que j'ai faites. Ce sont deux exemples extrêmes au point de vue du plus ou moins de régularité des indications du thermomètre.

Je désignerai par :

t_m la température moyenne, Δt la variation moyenne de la température pendant une minute, t_0 la température finale de la période préliminaire ;

T_m la température moyenne, ΔT la variation moyenne de la température pendant une minute, T_f la température à laquelle s'applique la correction du refroidissement pour la période postérieure ;

θ la division jusqu'à laquelle le thermomètre est immergé dans l'eau du calorimètre ;

τ la température ambiante pendant l'expérience ;

K l'expression $\frac{\Delta T - \Delta t}{T_m - t_m}$;

$\hat{c}$ la correction due à la portion non immergée du thermomètre.

Premier exemple.

COMBUSTION DE 1^{gr},4081 DE TRINITROBENZÈNE. $\theta = 16^{\circ},4$, $\tau = 19^{\circ}$. Valeur en eau totale : 2742,5.

Marche de la température.

			Températures	
			lues sur le thermomètre.	corrigées d'après la Table de corrections.
A la fin de la 1 ^{re} minute ...			18°, 607	18°, 609
»	2 ^e	» ...	604	606
»	3 ^e	» ...	600	602
»	4 ^e	» ...	596	598
»	5 ^e	» ...	593 inflammation	595
»	6 ^e	» ...	20°, 160	20°, 162
»	7 ^e	» ...	187	189
»	8 ^e	» ...	186	188
»	9 ^e	» ...	176	178
»	10 ^e	» ...	166	168
»	11 ^e	» ...	156	158
»	12 ^e	» ...	146	148

Calories produites par la combustion de la spirale de fer... 18

Acide azotique formé, exprimé en calories..... 15,7

Le nombre 20°, 188 représente évidemment la première température de la période postérieure. J'ai alors

$$t_m = 18^{\circ}, 602,$$

$$\Delta t = 0,0035,$$

$$t_0 = t_m - \frac{5-1}{2} \Delta t = 18^{\circ}, 595,$$

$$T_m = 20^{\circ}, 168,$$

$$\Delta T = 0,010,$$

$$T_f = T_m + \frac{5-1}{2} \Delta T = 20^{\circ}, 188,$$

$$K = 0,00415.$$

Correction du refroidissement :

$$3\Delta t + K \left(\frac{18,595}{2} + 20,162 + 20,189 + \frac{20,188}{2} - 3t_m \right) = 0,026,$$

$$\delta = 0,001.$$

La température maxima atteinte a donc été

$$T_M = T_f + 0,026 + \delta = 20^{\circ},515$$

et la variation de température est

$$\Delta = 20^{\circ},515 - 18^{\circ},595 = 1,620.$$

Appelons q_b la chaleur de combustion de 1^{er} de trinitrobenzène; nous aurons

$$2742,5.1,620 - 33,7 = 1,4081 q_b,$$

d'où

$$q_b = 3131,3.$$

Second exemple.

COMBUSTION DE 1^{er}, 1187 DE TRINITROBENZÈNE.

$$\theta = 17^{\circ}, \quad \tau = 26^{\circ}. \quad \text{Valeur en eau totale : } 2737,7.$$

Marche de la température.

				Températures	
				lues.	corrigées.
A la fin de la 1 ^{re} minute...				24°, 490	24°, 486
»	2 ^e	»	...	490	486
»	3 ^e	»	...	490	486
»	4 ^e	»	...	489	485
»	5 ^e	»	...	489	485
»	6 ^e	»	...	489 inflammation	485
»	7 ^e	»	...	25°, 640	25°, 634
»	8 ^e	»	...	767	760
»	9 ^e	»	...	770	763

				Températures	
				lues.	corrigées.
A la fin de la 10 ^e minute...				25°, 767	25°, 760
»	11°	»	...	763	756
»	12°	»	...	754	748
»	13°	»	...	749	743
»	14°	»	...	745	739
»	15°	»	...	740	734

Calories produites par la combustion de la spirale de fer.. 18

Acide azotique formé exprimé en calories..... 17,3

On peut prendre

$$t_m = t_0 = 24^{\circ}, 485,$$

$$\Delta t = 0.$$

Je choisis la température 25°, 763 comme étant la première de la période postérieure. J'ai alors

$$T_m = 25^{\circ}, 749,$$

$$\Delta T = 0,005,$$

$$T_f = T_m + \frac{7-1}{2} \Delta T = 25^{\circ}, 764,$$

$$K = 0,00395.$$

Correction du refroidissement : 0,012,

$$\delta = 0,001,$$

$$T_M = 25^{\circ}, 777,$$

$$\Delta = 1,292,$$

$$2737,7.1,292 - 35,3 = 1,1187 q_b,$$

$$q_b = 3130,3.$$

Les combustions de naphthaline faites pour la détermination de la valeur en eau M de l'obus calorimétrique, y compris le pied de l'obus, le calorimètre et l'agitateur,

m'ont donné les résultats suivants :

$$M = 504,3, \quad 502,2, \quad 504,3, \quad 504,8, \quad 501,6, \quad 503,0$$

d'où, en moyenne,

$$M = 503,4,$$

avec une erreur probable de $\pm 0,9$.

Voici maintenant les résultats obtenus pour les chaleurs de combustion des divers corps expérimentés. Les nombres donnés pour chaque corps sont :

Dans la première colonne, le poids de matière brûlée;

Dans la deuxième, la valeur en eau totale;

Dans la troisième, la variation de température corrigée;

Dans la quatrième, la correction due à l'acide nitrique et à la spirale de fer;

Dans la cinquième, la chaleur de combustion de 1^{er}, telle qu'elle résulte des mesures et, par conséquent, sous volume constant.

(b_1). — *Trinitrobenzène.*

1,1187	2737,7	1,292	—35,3	3130,3
1,4896	2738,6	1,719	—39,1	3134,1
1,4087	2741,2	1,623	—34,3	3133,9
1,4081	2742,5	1,620	—33,7	3131,3

d'où, en moyenne,

$$b_1 = 3132,4,$$

avec une erreur probable de $\pm 1,3$.

(t_1). — *Trinitrométhylbenzène symétrique.*

1,3049	2742,8	1,747	—32,8	3646,9
1,3083	2742,2	1,756	—33,2	3655,2
1,3018	2742,8	1,747	—33,5	3655,1
1,3006	2743,2	1,740	—35,4	3642,9

d'où, en moyenne,

$$t_1 = 3650,0,$$

avec une erreur probable de $\pm 4,1$.

(x). — *Trinitrodiméthylbenzène*.

1,4129	2741,9	2,103	—31,7	4058,7
1,2047	2740,9	1,798	—31,5	4064,6
1,2057	2742,6	1,796	—31,5	4059,2
1,2058	2742,5	1,801	—32,6	4069,2

d'où, en moyenne,

$$x = 4062,9,$$

avec une erreur probable de $\pm 3,4$.

(m). — *Trinitrotriméthylbenzène*.

1,4030	2742,1	2,291	—30,2	4456,1
1,1074	2741,9	1,813	—31,9	4460,1
1,1047	2742,4	1,810	—31,7	4464,6
1,1092	2741,9	1,822	—31,1	4475,9
1,1001	2742,4	1,805	—33,5	4469,2

d'où, en moyenne,

$$m = 4465,2,$$

avec une erreur probable de $\pm 5,2$.

(p). — *Trinitrophénol*.

1,4152	2741,7	1,411	—34,4	2709,3
1,4132	2740,7	1,416	—34,2	2721,9
1,4143	2742,3	1,412	—32,7	2714,7
1,4185	2742,4	1,414	—33,3	2710,2

d'où, en moyenne,

$$p = 2714,0,$$

avec une erreur probable de $\pm 3,8$.

(a). — *Trinitroaminobenzène.*

1,3992	2742,6	1,562	—38,1	3034,5
1,3993	2742,1	1,559	—38,1	3027,8
1,4018	2743,2	1,562	—38,5	3029,2

d'où, en moyenne,

$$a = 3030,5$$

avec une erreur probable de $\pm 2,3$.

(c). — *Trinitrométhylphénol.*

1,3994	2742,1	1,651	—34,0	3210,8
1,4036	2742,8	1,657	—35,0	3213,0
1,4047	2742,6	1,660	—34,9	3216,2

d'où, en moyenne,

$$c = 3213,4,$$

avec une erreur probable de $\pm 1,8$.

(t₂). — *Trinitrométhylbenzène dissymétrique.*

1,3020	2740,2	1,740	—34,8	3635,3
1,3030	2740,3	1,742	—36,9	3635,2
1,2982	2738,9	1,740	—35,5	3643,6

d'où, en moyenne,

$$t_2 = 3638,0,$$

avec une erreur probable de $\pm 3,2$.

(r) *Trinitrophènediol.*

1,4963	2740,2	1,266	—36,8	2293,8
1,4955	2740,1	1,270	—37,0	2302,2
1,4914	2739,9	1,262	—36,6	2293,9

d'où, en moyenne,

$$r = 2296,6$$

avec une erreur probable de $\pm 3,2$.

Comme je l'ai dit plus haut, j'ai, dans quelques combustions, brûlé deux corps à la fois, sous des poids sensiblement égaux et sous forme de deux pastilles distinctes placées l'une sur l'autre dans la coupelle de l'obus. Il est commode de ramener par le calcul les poids des deux pastilles à des poids égaux. Voici comment :

Soient a et b les chaleurs de combustion de 1^{er} de deux corps différents, p et p' les poids employés de chacun d'eux. La combustion donne une équation de la forme

$$(1) \quad pa + p'b = A.$$

Appelons μ la moyenne $\frac{p+p'}{2}$. L'équation (1) peut s'écrire identiquement

$$\mu(a+b) + (p-\mu)a - (\mu-p')b = A,$$

d'où l'on déduit facilement

$$a+b = \frac{A}{\mu} + \frac{p'-p}{2\mu}(a-b).$$

Les poids p et p' étant très peu différents, le terme

$$\frac{p'-p}{2\mu}(a-b)$$

n'est qu'un terme correctif très petit pour le calcul duquel il suffit de prendre des valeurs approchées de a et de b .

J'ai déterminé, de cette manière, la chaleur de combustion de l'acide trinitrobenzoïque. Voici les résultats obtenus. J'ai mis dans la première colonne les poids de

chaque substance dans le même ordre que celui dans lequel sont inscrits les noms des corps associés.

Acide trinitrobenzoïque et trinitrométhylphénol.

0,6958 } 0,6989 }	2739,6	1,493	-34,0	{ 5816,6 + 0,0022 ($b_2 - c$) = 5815,3
0,6897 } 0,7052 }	2739,6	1,497	-34,8	{ 5830,4 + 0,0111 ($b_2 - c$) = 5823,8

Acide trinitrobenzoïque et trinitroaminobenzène.

0,6821 } 0,6983 }	2739,5	1,435	-35,1	{ 5644,9 + 0,0117 ($b_2 - a$) = 5640,1
0,6882 } 0,7012 }	2740,1	1,442	-34,5	{ 5638,0 + 0,0093 ($b_2 - a$) = 5634,2

Acide trinitrobenzoïque et trinitrophènediol.

0,6843 } 0,7021 }	2739,7	1,254	-33,3	{ 4908,1 + 0,0128 ($b_2 - r$) = 4912,0
0,6902 } 0,7003 }	2740,1	1,255	-34,4	{ 4896,7 + 0,0073 ($b_2 - r$) = 4898,9

Acide trinitrobenzoïque et trinitrométhylbenzène dissymétrique.

0,6924 } 0,7038 }	2739,8	1,604	-34,4	{ 6245,9 + 0,0082 ($b_2 - t_2$) = 6237,4
0,6985 } 0,7043 }	2739,5	1,616	-34,7	{ 6262,2 + 0,0041 ($b_2 - t_2$) = 6257,9

Ces déterminations donnent les équations suivantes :

$$b_2 + c = 5815,3,$$

$$b_2 + a = 5640,1,$$

$$b_2 + t_2 = 6237,4,$$

$$b_2 + r = 4898,9,$$

$$b_2 + c = 5823,8,$$

$$b_2 + a = 5634,2,$$

$$b_2 + t_2 = 6257,9,$$

$$b_2 + r = 4912,0.$$

En introduisant dans ces équations les valeurs obtenues précédemment pour c , a , t_2 , r , il vient

$$\begin{array}{llll} b_2 = 2601,9, & 2610,4, & 2609,6, & 2603,7, \\ 2599,4, & 2619,9, & 2602,3, & 2615,4, \end{array}$$

d'où, en moyenne,

$$b_2 = 2607,8.$$

Il est logique de faire concourir les 8 équations qui précèdent à la détermination des valeurs de a , c , r , t_2 . Associons pour cela ces huit équations aux douze qui résultent des déterminations isolées, soit

$$t_2 = 3635,3,$$

$$t_2 = 3635,2,$$

$$t_2 = 3643,6,$$

$$a = 3034,5,$$

$$a = 3027,8,$$

$$a = 3029,2,$$

$$c = 3210,8,$$

$$c = 3213,0,$$

$$c = 3216,2,$$

$$r = 2293,8,$$

$$r = 2302,2,$$

$$r = 2293,9.$$

Nous avons en tout vingt équations qui, traitées par la méthode des moindres carrés, se réduisent aux suivantes :

$$8b + 2t + 2a + 2c + 2r = 45219,6,$$

$$5t + 2b = 23409,4,$$

$$5a + 2b = 20365,8,$$

$$5c + 2b = 21279,1,$$

$$5r + 2b = 16700,8,$$

d'où l'on tire

$$b = 2607,8,$$

$$t = 3638,8,$$

$$\alpha = 3030,0,$$

$$c = 3212,7,$$

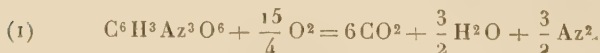
$$r = 2297,0.$$

Les erreurs probables de ces déterminations sont, d'après la théorie des moindres carrés, de $\pm 1,7$ pour b_2 et de $\pm 1,8$ pour t_2 , α , c et r .

En multipliant les chaleurs de combustion de 1^{er} que je viens de déterminer par les poids moléculaires correspondants, j'obtiendrai les chaleurs de combustion moléculaires à volume constant. J'applique à chaque nombre ainsi trouvé la correction donnée par la formule

$$q_p = q_v + 571,14 \left(\sum n_r - \sum n_s \right),$$

qui permet de passer de la chaleur de combustion à volume constant q_v à la chaleur de combustion sous pression constante q_p , et dans laquelle $\sum n_r$ et $\sum n_s$ représentent les nombres des molécules gazeuses de l'état initial et de l'état final. Soit, par exemple, le trinitrobenzène. L'équation de sa combustion est la suivante



L'eau est liquide; nous aurons donc

$$\begin{aligned} \sum n_r &= \frac{15}{4}, \\ \sum n_s &= 6 + \frac{3}{2} = \frac{30}{4}, \\ \sum n_r - \sum n_s &= -\frac{15}{4}, \end{aligned}$$

$$q_p = q_v - 2141,78 \text{ en petites calories.}$$

Je calcule ensuite pour chaque équation de combustion telle que (1) les chaleurs de formation des seconds membres, en prenant pour CO_2 et H_2O les nombres 94300 et 69000 et je retranche de ces chaleurs les chaleurs de combustion moléculaires sous pression constante que je viens de calculer. J'obtiens ainsi définitivement les chaleurs de formation moléculaires.

Voici le Tableau de ces diverses chaleurs. J'ai exprimé les chaleurs de combustion de 1^{er} en petites calories et les chaleurs moléculaires en grandes calories.

	Chaleurs de combustion		Chaleurs de formation moléculaires.
	de 1 ^{er} à volume constant.	moléculaires à pression constante.	
	cal	Cal	Cal
Trinitrobenzène	3132,4	665,06	4,24
Trinitrométhylbenzène symé- trique.....	3650,0	826,69	5,91
Trinitrodiméthylbenzène.....	4062,9	977,59	18,31
Trinitrotriméthylbenzène.....	4465,2	1137,34	21,86
Trinitrophénol	2714,0	619,08	50,22
Trinitrophènediol	2297,0	560,05	109,25
Trinitrométhylphénol.....	3212,7	778,54	54,06
Trinitroaminobenzène.....	3030,0	688,56	15,24
Acide trinitrobenzoïque	2607,8	667,49	96,11
Trinitrométhylbenzène dissy- métrique.....	3638,8	824,15	8,45

CHAPITRE II.

ANALYSE DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION.

Comme je l'ai dit dans l'Introduction, les décompositions ont été opérées par combustion dans des éprouvettes en acier de 22^{cm} de capacité.

Les éprouvettes dont je me suis servi sont analogues, dans leur disposition générale, à celle qui est décrite dans le deuxième Supplément du *Dictionnaire de Wurtz* (p. 781). Je puis donc emprunter à cet Ouvrage leur description sommaire, en n'ajoutant que les quelques modifications que j'ai fait apporter à ces appareils, en raison du but spécial auquel je les destinais.

L'éprouvette se compose d'un tube cylindrique, à parois épaisses, en acier, fermé à ses deux extrémités par deux bouchons en acier vissés sur le tube. Le joint entre le bouchon et le tube est obtenu au moyen d'obturateurs annulaires en cuivre rouge.

L'un des bouchons est plein. L'autre porte le système d'inflammation et peut recevoir une pièce spéciale destinée à recueillir les gaz dégagés par la combustion. A cet effet, ce bouchon est percé d'un canal central qui s'évase coniquement vers l'intérieur de l'éprouvette. Ce canal reçoit une tige exactement rodée dans le logement correspondant du bouchon et qui peut être isolée électrique-

ment par l'intermédiaire d'une mince couche de gomme laque. Deux bornes sont fixées à l'intérieur de l'éprouvette, l'une sur la tige, l'autre sur le bouchon. Elles sont reliées par un fil fin de fer ou de platine. Un courant électrique peut donc circuler par la tige isolée, le fil et le corps du bouchon; le fil rougit, enflamme la charge intérieure et, la pression refoulant le cône dans son logement, toute fuite est rendue impossible.

La pièce destinée à recueillir les gaz (deuxième Supplément du *Dictionnaire de Wurtz*, p. 779) se visse sur le bouchon en faisant joint avec un cuir gras. Elle porte une grande tige filetée et creuse qui permet de repousser légèrement la tige du cône de mise de feu; les gaz s'échappent alors autour du cône et sont recueillis dans un gazomètre à l'aide d'un caoutchouc qui coiffe l'extrémité de la tige creuse. Pour éviter la chute du cône à l'intérieur de l'éprouvette et permettre de régler l'écoulement gazeux, ce cône est rappelé par un petit ressort bandé au moyen d'un écrou.

Le joint de la tige filetée avec la pièce destinée à recueillir les gaz n'est assuré que par la longueur de la vis et la petitesse de son pas. J'ai rendu ce joint tout à fait étanche en lui adjoignant un presse-étoupes disposé comme celui du robinet pointeau de l'obus Malher.

Je vais décrire maintenant les divers appareils et procédés que j'ai employés pour la récolte et l'analyse des gaz et des produits solides résultant de la combustion.

Dans chaque cas, la matière à brûler, desséchée soigneusement et pulvérisée finement, est comprimée fortement à l'aide d'une puissante presse à vis dans un

moule résistant en acier, sous la forme d'un cylindre bien compact de 15^{mm} de diamètre et de hauteur variable avec le poids de matière employée. Ce poids a été choisi dans chaque cas de façon que la pression des gaz développés au moment de la combustion fût inférieure à 3000 atmosphères. Cette condition est nécessaire, si l'on veut éviter des gonflements dangereux, mettant d'ailleurs les éprouvettes hors de service.

J'ai eu, dès le début des expériences, quelque difficulté à assurer l'inflammation. L'idée qui se présente la première à l'esprit est de creuser dans le cylindre à brûler un petit canal suivant son axe et d'introduire dans ce canal la spirale de platine en la recouvrant d'un peu de matière pulvérulente. Si l'on introduit dans l'éprouvette un cylindre ainsi préparé et que, après avoir fermé l'appareil, on fasse passer le courant destiné à rougir le fil, on peut, comme le témoigne un ampèremètre intercalé dans le circuit, faire rougir pendant plusieurs minutes la spirale de platine sans amener la combustion totale. En ouvrant l'éprouvette, on retrouve le cylindre creusé et noirci tout autour de la spirale; seule, une petite fraction de la masse a brûlé et les parties voisines se sont simplement volatilisées en créant autour de la source de chaleur une petite poche qui éloigne de son foyer d'action la matière restante.

Pour lever cette difficulté, j'ai fait les expériences suivantes :

Une petite capsule de porcelaine contient un peu de trinitrophénol; un fil de platine, noyé dans la matière, peut être rougi électriquement. On fait passer le courant,

la matière s'enflamme rapidement et brûle en totalité. En refaisant la même expérience après avoir plongé la capsule dans un flacon plein de gaz carbonique, le trinitrophénol fond, se volatilise même, mais ne s'enflamme pas.

On s'explique alors facilement ce qui se passe dans l'éprouvette. Les premières portions de matière enflammée au contact du fil rougi prennent pour leur combustion tout l'oxygène de l'air contenu dans l'éprouvette; mais la faible pression qui résulte de cette combustion est insuffisante pour entraîner la combustion de toute la masse.

J'ai été ainsi conduit à additionner la matière, dans le voisinage immédiat du fil de platine, de quelques centigrammes de salpêtre destiné à fournir un petit supplément d'oxygène. En opérant ainsi, je suis bien arrivé à assurer la combustion dans tous les cas; mais il fallait souvent faire passer le courant pendant de longues secondes, quelquefois jusqu'à 40 et 50 secondes, avant d'obtenir la combustion. Une pareille attente d'un phénomène qui tarde à se produire est extrêmement énervante, et j'ai cherché mieux.

Après de nombreux essais, je me suis arrêté au procédé suivant, qui ne m'a jamais donné de mécomptes. Il consiste à placer au contact de la spirale d'allumage une petite quantité d'une poudre spéciale donnant d'emblée une pression initiale suffisante pour entraîner la combustion de la charge proprement dite de l'éprouvette. J'ai cherché dans ce but à réaliser une poudre s'enflammant très facilement, produisant l'effet désiré sous un faible poids, prenant pour sa combustion la totalité de l'oxygène con-

tenu dans l'air laissé dans l'éprouvette et donnant des produits de combustion assez oxydés pour rendre négligeables les réactions secondaires qui peuvent se produire pendant le refroidissement. Cette dernière condition permet de déterminer avec une précision suffisante, par quelques expériences préalables, dans l'ensemble d'une combustion, la portion qui se rapporte à l'air de l'éprouvette et à la petite quantité de la poudre d'allumage.

J'ai trouvé qu'une poudre, formée du mélange de 2 molécules de picrate d'ammoniaque et de 5 molécules de nitrate de potasse satisfait bien aux conditions requises. Le mélange est rendu bien intime par des broyages au mortier et des tamisages nombreux. 2^{de} de cette poudre ont suffi dans tous les cas pour déterminer la combustion complète.

Les choses sont alors disposées comme il suit : le cylindre de matière comprimée est placé doucement au fond de l'éprouvette ; la petite charge de 0^{gr}, 2 de poudre picratée est enveloppée dans un fragment de papier de soie et le tout est tortillé autour de la spirale d'allumage. L'éprouvette fermée, si l'on fait passer le courant en intercalant un ampèremètre, l'aiguille de cet instrument fait seulement un saut, accusant ainsi bien nettement la presque instantanéité de la combustion.

J'ai récolté, sur le mercure, les gaz produits par la combustion dans un gazomètre formé d'une cloche en verre à douille, de 7^{lit} environ de capacité, plongée dans une cuve annulaire en fonte. La douille de la cloche se prolonge par un tube en Y dont les deux branches supérieures sont reliées par des tubes de caoutchouc épais,

l'un à une trompe à mercure, l'autre à une canalisation terminée par un tube à robinet. Le tube qui relie la cloche à la trompe porte deux pinces à vis, l'une dans le voisinage de la cloche, l'autre dans le voisinage de la trompe. Sur la canalisation est intercalé un manomètre à mercure à robinet. La douille de la cloche est enveloppée d'une garniture métallique mastiquée sur elle et portant trois lames plates en acier épousant la forme de la cloche et agrafées sur son bord inférieur. La garniture métallique porte en outre une longue tringle verticale pouvant glisser dans deux guides fixes et qu'on peut maintenir dans une position déterminée à l'aide d'une vis de pression. Cette disposition permet de soulever ou d'abaisser la cloche avec facilité et de maintenir dans son intérieur une pression ou une dépression de plusieurs centimètres de mercure à volonté. La longueur de la tringle qui émerge au-dessus du guide le plus haut peut être mesurée avec précision à l'aide d'un pied à coulisse.

L'étanchéité de tous les raccords de cet appareil est assurée par des joints au mercure.

Avant de commencer une expérience, on serre les deux pinces à vis, on ouvre le robinet de la canalisation, on abaisse la cloche à fond et on la fixe dans cette position. Lorsque la cloche est pleine de mercure, on relie le robinet à une pompe pneumatique et l'on fait le vide jusqu'à ce que le mercure s'écoule par le robinet. En même temps on ouvre légèrement le robinet du manomètre et on le referme dès que le mercure du manomètre s'est raccordé à celui de la canalisation. On a au préalable fait fonctionner la trompe à mercure après avoir ouvert la

pince voisine ; en ouvrant légèrement la pince placée près de la cloche, on fait monter le mercure un peu au delà de cette pince qu'on ferme aussitôt.

Les choses étant ainsi disposées et l'éprouvette chargée comme il a été indiqué plus haut, on met le feu, puis on transporte l'éprouvette près du gazomètre ; on relie au robinet de la canalisation le robinet à vis de l'éprouvette par un tube de caoutchouc très court. On ouvre le robinet de la canalisation, on rend à la cloche sa liberté en desserrant la vis de pression de la tringle et l'on ouvre lentement le robinet à vis de l'éprouvette. Les gaz se dégagent et remplissent peu à peu la cloche. Lorsque le dégagement est terminé, on ouvre en plein tous les robinets et l'on abaisse la cloche de manière à amener le mercure au même niveau dans les deux branches du manomètre. Cela fait, on serre la vis de pression de la tringle, on ferme tous les robinets et l'on mesure la température de la cloche, la pression atmosphérique et la hauteur de la tringle au-dessus du guide le plus haut. On possède ainsi tous les éléments nécessaires à la détermination du volume des gaz engendrés par la combustion.

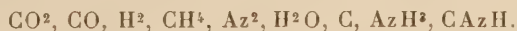
Le gazomètre avait d'ailleurs été jaugé en le remplissant d'air, le vidant par portions successives et notant à chaque fois la hauteur de la tringle. Pour chaque mesure partielle le manomètre était amené au zéro, et l'on notait en même temps la température de la cloche et la pression atmosphérique. J'ai ainsi dressé, en prenant la moyenne de plusieurs expériences, une Table de correspondance entre les hauteurs de la tringle et les volumes du gazomètre.

Lorsqu'on veut faire un prélèvement de gaz pour l'ana-

lyse, on ouvre la pince placée près de la trompe et l'on fait le vide. On ferme cette pince et l'on ouvre la pince voisine du gazomètre, puis on la referme et l'on recommence cette manœuvre plusieurs fois pour purger toute la trompe. Cela fait, il ne reste plus qu'à ouvrir les deux pinces et à recueillir sur le mercure au bas de la trompe telle quantité de gaz que l'on désire. Une fois le prélèvement terminé, on ferme les pinces et l'on abaisse la cloche d'une petite quantité, de façon à maintenir sous une légère pression le gaz qu'elle contient. Cette précaution a pour but d'éviter toute rentrée d'air à l'intérieur de la cloche.

En faisant passer les gaz de l'éprouvette à combustion dans le gazomètre, on introduit avec eux la petite quantité d'air contenue dans le tube de caoutchouc qui relie le robinet de l'éprouvette à celui de la canalisation. C'est un petit volume de 2^{cm^3} environ qu'on introduit ainsi dans les 5^{lit} de gaz formés en moyenne dans chaque combustion. L'analyse des gaz portant sur 150^{cm^3} au maximum, ce petit volume correspond au plus à un demi-dixième de centimètre cube. C'est donc une quantité négligeable.

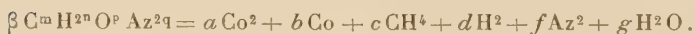
D'une manière générale, les divers produits résultant de la décomposition des dérivés trinitrés que j'ai expérimentés sont :



Les gaz CO_2 , CO , H^2 , CH^4 , Az^2 en forment la partie principale. J'ai déterminé CO_2 par absorption avec la potasse, CO par absorption avec le chlorure cuivreux acide, CH^4 et H^2 par combustion eudiométrique et absorption de CO_2 formé par la potasse; Az^2 est obtenu

par différence et comme résidu final après l'absorption de l'oxygène restant par le pyrogallate. Les absorptions ont été faites dans des pipettes Salet et les combustions eudiométriques dans des eudiomètres Riban, en prenant chaque fois la précaution, comme l'a prescrit Bunsen, d'introduire, outre l'excès d'oxygène nécessaire pour la combustion complète, un volume d'air suffisant pour éviter la formation d'acide nitrique. J'ai évalué dans chaque cas ce volume d'air pour ceux des corps brûlés qui donnent par leur combustion une proportion notable de carbone libre par quelques expériences préalables et, pour ceux qui ne donnent pas sensiblement de carbone libre, de la façon suivante :

Soit $C^m H^{2n} O^p Az^{2q}$ la formule chimique d'un de ces corps. On peut écrire approximativement sa décomposition de la manière suivante :



Cette équation implique quatre relations nécessaires entre les quantités β, a, b, c, d, f, g et m, n, p, q . Or, avant la combustion eudiométrique, on connaît a, b et la somme $c + d + f$. On a donc tous les éléments nécessaires pour calculer β, c, d et f . Connaissant ainsi approximativement c, d et f , on calcule la proportion d'oxygène nécessaire à la combustion et l'on ajoute un volume d'air qui soit quatre à cinq fois égal à la somme $c + d$.

Les mesures successives des volumes gazeux ont été faites dans un volumètre Schlœsing.

Cet appareil se compose, comme on sait, d'un réservoir cylindrique en verre étiré à ses deux extrémités. L'extré-

mité inférieure est reliée à un long tube en U, à branches verticales, formant manomètre à air libre. Le coude de l'U porte un ajutage qui communique à l'aide d'un caoutchouc épais à un flacon plein de mercure qu'on peut déplacer verticalement le long de l'appareil. Les deux branches du tube en U sont enveloppées de manchons en verre dans lesquels on fait circuler un courant continu d'eau. Le réservoir est placé dans un manchon plein d'eau. La branche libre du manomètre porte une graduation en millimètres et la petite branche un trait de repère. On règle l'appareil de façon que le plan horizontal qui passe par le trait de repère passe aussi par le zéro de la graduation.

Le volumètre dont je disposais avait un réservoir d'une capacité de 1200cm^3 environ. Ce gros volume aurait rendu très pénibles les manœuvres successives et assez nombreuses que comportent les analyses de chaque mélange gazeux. Je l'ai modifié de la façon suivante :

J'ai remplacé le réservoir par une ampoule à robinet d'une capacité de 240cm^3 environ, prolongée à sa partie supérieure par un long tube capillaire recourbé comme celui des pipettes à gaz et dont la branche courbe plonge dans une cuve profonde à mercure. Le robinet rend très commode la manœuvre de l'appareil ; il permet de graduer à volonté la vitesse d'introduction ou d'expulsion des gaz. La partie la plus longue de la branche courbe du tube capillaire porte un trait de repère jusqu'auquel on fait affleurer le mercure avant toute mesure de volume. L'appareil se manœuvre alors de la façon suivante :

On commence, avant chaque série d'expériences, à

rendre humides les parois de l'ampoule, de façon que les gaz soient toujours saturés d'humidité. A cet effet, on élève le flacon de mercure, le robinet étant ouvert, de façon à remplir tout l'appareil de mercure. On ferme le robinet et l'on abaisse le flacon; puis on coiffe sur le mercure l'extrémité du tube capillaire d'une petite éprouvette pleine d'eau; on ouvre le robinet; l'eau pénètre dans l'appareil. On promène cette eau en manœuvrant le flacon de façon à mouiller les parois de l'ampoule, puis on rejette cette eau en élevant le flacon, et l'on ferme le robinet. On amène alors sur le mercure l'éprouvette contenant le gaz à mesurer. On l'enfonce jusqu'à ce que l'extrémité du tube capillaire touche le fond, et on la maintient dans cette position. Pour éviter les tâtonnements, j'ai fait souffler aux diverses éprouvettes dont je me suis servi un petit renflement au milieu du fond; ce petit renflement est un logement très sûr et très commode pour l'extrémité du tube capillaire de l'appareil ou pour celle des pipettes à gaz. L'éprouvette étant en place, on abaisse le flacon à mercure et l'on ouvre lentement le robinet. Le gaz passe dans l'ampoule; lorsque l'éprouvette est vide, le mercure de la cuve entre dans le tube capillaire; on ferme le robinet au moment où le mercure arrive dans le voisinage du trait de repère, puis on obture l'extrémité du tube capillaire. Pour obturer cette extrémité, je me suis simplement servi d'une baguette de verre dont un bout est coiffé d'un petit bouchon de caoutchouc. On enfonce le bouchon dans le mercure en faisant un peu déborder le bout de la baguette; on chasse les bulles d'air adhérentes par quelques secousses, on retire un peu la baguette et l'on coiffe, sous

le mercure, l'extrémité du tube capillaire avec le bouchon. On enfonce enfin un peu le bouchon en retirant légèrement la baguette. On arrive facilement par cette manœuvre, le robinet étant fermé, à obturer le tube capillaire et à placer le mercure exactement au trait de repère. Cela fait, on ouvre le robinet et l'on amène, en manœuvrant le flacon, le mercure du manomètre exactement au trait de repère de la branche non graduée. On note la température du gaz et celle du manomètre; puis on lit la pression au manomètre et l'on note de suite la pression barométrique.

J'ai déterminé la capacité utile du volumètre par un jaugeage à l'eau et par un jaugeage à l'air. J'ai trouvé les deux nombres $241^{\text{cm}^3}, 7$ et $242^{\text{cm}^3}, 7$, d'où une moyenne de $242^{\text{cm}^3}, 2$. Il n'est pas nécessaire d'ailleurs de connaître avec une très grande exactitude les volumes du volumètre et du gazomètre. L'analyse des gaz ne comporte que des mesures de volumes relatifs, et je me suis servi des valeurs de ces deux volumes pour le calcul de corrections, comme je l'expliquerai plus loin, pour lesquelles la précision des valeurs obtenues est plus que suffisante.

L'ammoniaque et l'acide cyanhydrique que j'ai trouvés dans toutes les combustions ne se présentent qu'en très petites quantités, souvent négligeables. J'ai commencé par déterminer approximativement l'ammoniaque, qui est à l'état de bicarbonate d'ammoniaque, comme je le montrerai plus loin, dans les eaux de lavage de l'éprouvette, et l'acide cyanhydrique en faisant barboter les gaz, après en avoir prélevé la quantité nécessaire à l'analyse, dans une solution de potasse. C'est ainsi que j'ai constaté

que AzH^3 et $CAzH$ sont absolument négligeables, sauf pour les carbures trinitrés. Pour ces derniers, j'ai fait quelques combustions spéciales pour la détermination de AzH^3 et de $CAzH$. Après la combustion, l'éprouvette est reliée à deux spirales de Winckler contenant, la première de l'acide sulfurique titré, la deuxième une solution de potasse concentrée. Les gaz sont dégagés lentement au travers des deux spirales; puis, lorsque le dégagement est terminé, l'éprouvette est placée dans une étuve chauffée et l'on fait passer pendant quelques heures un courant d'air à travers tout l'appareil. On dose enfin l'ammoniaque condensé dans la première spirale et, par la méthode cyanométrique de Denigès, l'acide cyanhydrique dans les deux spirales.

Le carbone libre ne se trouve, en général, dans les produits de la combustion qu'à l'état de traces négligeables. Il n'en est pas de même pour les carbures trinitrés. Négligeable encore pour le trinitrobenzène, la proportion de carbone libre va en croissant parallèlement au nombre des groupes CH^3 . Ce carbone se retrouve, après la combustion, à l'état amorphe, occupant parfois toute la capacité de l'éprouvette, sous la forme d'un cylindre qu'on peut retirer presque en entier sans le briser.

J'ai dosé ce carbone par combustion et perte de poids. Après avoir ouvert l'éprouvette, on recueille la majeure partie du carbone, puis, en s'aidant d'un pinceau et d'un jet de pissette, on arrive facilement à enlever les dernières traces. Le charbon recueilli est lavé sur filtre, séché à poids constant et brûlé au moufle.

Un peu d'azote reste parfois fixé au carbone; la pro-

portion ainsi fixée est négligeable, sauf pour le trinitro-triméthylbenzène. J'ai déterminé cet azote par dosage organique de l'azote total. En rapprochant le chiffre trouvé de celui qui se rapporte à l'ammoniaque, on déduit par différence l'azote fixé au carbone. Cet azote se trouve vraisemblablement à l'état de combinaisons complexes, C^mAz^n , comme il s'en forme dans la calcination des matières azotées.

La poudre picratée d'allumage fournit par sa combustion une petite quantité de carbonate de potassium. En présence de l'eau et de l'acide carbonique qui sont des produits constants des combustions, ce carbonate doit vraisemblablement passer à l'état de bicarbonate. D'un autre côté, l'ammoniaque produite doit, pour les mêmes raisons, se retrouver à l'état de bicarbonate d'ammoniaque. Il était important d'être absolument fixé sur ce point, pour donner au dosage de l'eau toute la précision nécessaire.

Il fallait d'abord déterminer à partir de quelle température la décomposition de CO^3KH en CO^3K^2 , H^2O et CO^2 commence à se faire abondamment. J'ai chauffé à l'étuve 1^{er},847 de CO^3KH pur et j'ai déterminé les pertes de poids, après maintien, pendant plusieurs heures, à diverses températures. Les pertes de poids ont été les suivantes :

de 65° à 90° pendant 8 heures.....	0 ^{gr} ,002
à 100° » 4 »	0 ^{gr} ,005
à 110° » 4 »	0 ^{gr} ,004
à 125° » 6 »	0 ^{gr} ,332

Ce n'est donc que vers 125° que le bicarbonate de potassium se décompose abondamment.

Pour déterminer à quel état se trouvent le carbonate de potassium et l'ammoniaque, j'ai fait les expériences suivantes :

I. On fait dans l'éprouvette une combustion de trinitrométhylbenzène; après refroidissement, on évacue lentement les gaz, puis on fait passer dans l'appareil un courant d'air pendant quelques minutes pour chasser les gaz restants. On ouvre l'éprouvette et on la lave à l'eau bouillie. On dose dans les eaux de lavage, d'une part l'acide carbonique total à l'état de CO^3Ba , d'autre part l'ammoniaque. Ces dosages ont donné :

AzH^3	$0^{\text{gr}},0111$
CO^2	$0^{\text{gr}},0723$

Or les $0^{\text{gr}},2$ de poudre picratée doivent donner, comme acide carbonique relatif au carbonate de potassium formé, $0^{\text{gr}},0221$ si ce carbonate est carbonate simple et $0^{\text{gr}},0442$ s'il est bicarbonate. Les $0^{\text{gr}},0111$ de AzH^3 correspondent de même à $0^{\text{gr}},0144$ de CO^2 si AzH^3 est carbonate simple et à $0^{\text{gr}},287$ si AzH^3 est bicarbonate. La somme $0,0442 + 0,0287 = 0,0729$ s'accorde bien avec le nombre $0,0723$.

II. On fait une combustion de trinitrométhylbenzène et l'on fait passer lentement les gaz de la combustion dans une solution d'acide oxalique. Après l'expulsion des gaz, on met l'éprouvette dans une étuve que l'on chauffe à 130° - 140° , et l'on fait passer de l'air privé de CO^2 dans l'appareil. A la sortie de l'éprouvette, l'air va barboter dans de l'eau de baryte, puis dans le même acide oxalique. Au bout de quelques heures, on fait bouillir l'eau de baryte, tout en

continuant le courant d'air, pour chasser toute l'ammoniaque dans l'acide oxalique, puis on arrête l'expérience et l'on dose l'ammoniaque, puis l'acide carbonique à l'état de CO^2Ba . On trouve ainsi :

AzH^3	0 ^{gr} ,0135
CO^2	0 ^{gr} ,0562

Ici nous ne devons avoir que la moitié de l'acide carbonique du bicarbonate de potassium, soit 0^{gr},0221 ; enfin, l'ammoniaque doit donner, si elle est bicarbonatée, 0^{gr},0349 de CO^2 . La somme $0,0349 + 0,0221 = 0,0570$ correspond bien au CO^2 trouvé expérimentalement.

Il est donc bien prouvé que l'ammoniaque et le carbonate de potassium se trouvent tous deux dans l'éprouvette à l'état de bicarbonate et que, pendant le chauffage de l'éprouvette à 130°-140° pendant quelques heures dans un courant d'air, le bicarbonate de potassium passe à l'état de carbonate neutre et le carbonate d'ammoniaque est entièrement chassé.

Le dosage de l'eau exige quelques précautions. En principe, je l'ai effectué en dégageant les gaz de la combustion à travers des tubes en U remplis d'une matière desséchante, puis, portant l'éprouvette à 130°-140° et faisant passer un courant d'air sec dans tout l'appareil jusqu'à ce que l'augmentation de poids des tubes soit devenue insensible, ce qui exige souvent une douzaine d'heures.

Au début, j'avais d'abord employé la ponce sulfurique comme matière desséchante. Mais j'ai dû renoncer à ce desséchant, avec lequel il ne m'a pas été possible d'obtenir de résultats concordants. J'ai reconnu que l'acide sulfu-

rique absorbe une certaine quantité de quelques-uns des gaz de la combustion et ne les cède ensuite au courant d'air ultérieur que d'une façon irrégulière.

J'ai essayé ensuite le chlorure de calcium, en prenant la précaution habituelle de faire passer au préalable sur lui, à plusieurs reprises, des courants alternés d'acide carbonique et d'air secs. J'ai reconnu que le chlorure de calcium convient bien, à la condition de le renouveler pour chaque dosage. C'est qu'en effet il absorbe l'ammoniaque, et si l'on veut le faire servir à un deuxième dosage, l'ammoniaque absorbée fixe de l'acide carbonique pendant le dégagement des gaz, et le carbonate d'ammoniaque formé se dissocie plus ou moins lors du passage du courant d'air. Il n'est pas, en définitive, possible d'obtenir de résultats concordants à moins de renouveler à chaque fois la matière desséchante. J'ai cherché à m'affranchir de cette condition.

J'ai eu recours à l'acide métaphosphorique fondu et j'ai rempli les tubes desséchants de la manière suivante. On fond du phosphate d'ammoniaque dans une capsule en porcelaine. Lorsque le dégagement gazeux a cessé et que la masse est devenue bien fluide, on la coule goutte à goutte sur une plaque épaisse d'acier poli. Les gouttes se figent immédiatement, sans adhérer au métal; on les introduit à mesure dans les tubes qu'on ferme aussitôt.

Avec des tubes desséchants ainsi préparés, le dosage de l'eau s'est toujours fait régulièrement et a toujours donné pour un même corps des résultats concordants.

Les 2 décigrammes de poudre picratée employés con-

stamment pour l'allumage, et l'air laissé dans l'éprouvette, apportent à chaque combustion leur contingent de gaz qu'il est important de connaître à l'avance, afin de pouvoir les retrancher, dans chaque cas, des gaz soumis à l'analyse. Pour cela, j'ai évalué le volume moyen qu'occupent, dans l'éprouvette, les différents corps que j'y ai brûlés. Ce volume est de 4^{cm^3} en moyenne; en le retranchant des 22^{cm^3} qui représentent la capacité de l'éprouvette, il reste un volume moyen d'air de 18^{cm^3} . Or 0,245 est à 22 comme 0,2 est à 18. J'ai brûlé dans l'éprouvette, à plusieurs reprises, des poids de 0^{gr},245 de poudre picratée et j'ai fait chaque fois l'analyse des gaz obtenus. Je n'ai jamais retrouvé dans ces gaz que des proportions insignifiantes d'oxygène libre inférieures à $\frac{1}{10}$ de centimètre cube. J'ai donc pu admettre que, dans chaque cas, la poudre picratée prend, pour sa combustion, la totalité de l'air contenu dans l'éprouvette. J'ai trouvé chaque fois de très petites quantités de méthane, n'atteignant que les $\frac{4}{1000}$ du volume gazeux total. En négligeant ces petites quantités, j'ai obtenu comme moyennes des analyses gazeuses, en centièmes :

CO ²	35,5
CO.....	4,0
H ²	6,6
Az ²	53,9

L'ensemble de la poudre picratée et de l'air peut se représenter en moyenne par l'expression :

$$P = \frac{0,2}{997} (2C^6H^6Az^4O^7 + 5AzO^3K + 0,8O^2 + 3,1Az^2)$$

et l'on peut écrire la décomposition de cet ensemble de la

manière suivante :

$$P = 0,0010 \text{ CO}^3\text{KH} + x \text{ H}^2\text{O} \\ + \lambda (35,5 \text{ CO}^2 + 4,0 \text{ CO} + 6,6 \text{ H}^2 + 53,9 \text{ Az}^2).$$

De là on déduit, en moyenne :

$$\lambda = 0,000035$$

et

$$x = 0,00049$$

ce qui fait finalement

$$(a) \quad \left\{ \begin{array}{l} P = 0,0010 \text{ CO}^3\text{KH} + 0,00049 \text{ H}^2\text{O} + 0,00124 \text{ CO}^2 \\ \quad + 0,00014 \text{ CO} \quad + 0,00023 \text{ H}^2 \quad + 0,00189 \text{ Az}^2. \end{array} \right.$$

En multipliant les pressions successives mesurées dans l'analyse des gaz par le nombre 0,3187, rapport de la capacité 242^{cm^3} , 2 du volumètre à la pression normale 760, les produits obtenus représenteront les volumes successifs correspondants en centimètres cubes.

Soient v_0 le volume gazeux total produit dans une combustion, v_a le volume prélevé pour l'analyse, ces deux volumes étant exprimés en centimètres cubes et ramenés à 0° et à 760. Formons pour chaque corps brûlé l'expression :

$$\alpha = \frac{v_a}{v_0} \frac{22\,320}{0,3187}.$$

En multipliant les nombres (a) par α , on obtiendra évidemment dans chaque cas les nombres qu'il faut retrancher de ceux fournis par l'analyse pour éliminer ce qui se rapporte à la poudre picratée et à l'air laissé dans l'éprouvette.

Voici d'abord, comme exemple détaillé, la décomposition du trinitrotriméthylbenzène. Je choisis ce corps parce

que les produits de sa décomposition contiennent, en proportions notables, tous ceux que j'ai signalés plus haut. Seul l'acide cyanhydrique est négligeable.

Trinitrotriméthylbenzène. — Le poids employé pour l'analyse des gaz détaillée ci-dessous est $6^{\text{gr}},400$, le volume gazeux total obtenu est $v_0 = 4332^{\text{cm}^3}$. Les résultats bruts des mesures sont les suivants :

	Pressions au volu- mètre — h .	Températures du		Hauteurs baromé- triques — H .
		mercure.	gaz.	
Gaz initial.....	437,2	9,5	11,7	758,3 à 12,0
Après absorption de CO^2	480,4	11,5	12,0	758,4 à 12,5
Après absorption de CO	596,1	12,0	12,4	758,6 à 13,0
Après addition d'oxygène.....	493,0	14,5	13,7	758,4 à 13,5
Après addition d'air.....	111,4	12,5	13,8	758,5 à 14,0
Après la détonation.....	279,0	11,0	13,7	758,4 à 13,5
Après absorption de CO^2 formé.	333,0	11,0	13,6	758,4 à 13,5
Après absorption de l'oxygène..	385,9	11,5	13,6	758,5 à 14,0

Appelons h_0 les pressions h ramenées à 0° , f les tensions de la vapeur d'eau correspondant aux températures du gaz, H_0 les hauteurs barométriques réduites à 0° , p les différences $H_0 - (h_0 + f)$, enfin p_0 les valeurs de p ramenées à 0° . On déduit alors du Tableau précédent :

	h_0 .	f .	H_0 .	p .	p_0 .
Gaz initial.....	436,48	10,22	756,82	310,12	297,45
Après absorption de CO^2	479,44	10,40	756,86	267,02	255,84
Après absorption de CO	594,86	10,68	756,99	151,45	144,91
Après addition d'oxygène.....	491,76	11,66	756,73	253,31	241,28
Après addition d'air.....	111,16	11,74	756,76	633,86	603,54
Après la détonation.....	278,47	11,66	756,73	466,60	444,43
Après l'absorpt. de CO^2 formé.	332,36	11,58	756,73	412,79	393,31
Après l'absorption d'oxygène.	385,13	11,58	756,76	360,05	343,06

On a alors

$$v_a = 297,45.0,3187 = 94^{\text{cm}^3}, 8,$$

et

$$\alpha = 1533.$$

Les différences successives des nombres p_0 donnent ensuite

CO ²	41,6
CO	110,9
Oxygène ajouté.....	96,4
Air ajouté.....	362,3
Contraction	$m = 159,1$
CO ² formé.....	$n = 51,1$
Oxygène non consommé	50,3
Azote restant.....	343,1

On déduit de là

$$\text{CH}^4 = n = 51,1,$$

$$\text{H}^2 = \frac{2m - 4n}{3} = 37,9.$$

L'air ajouté contient 75,4 d'oxygène et 286,9 d'azote.

L'oxygène consommé théoriquement a pour mesure

$$\frac{m + 4n}{3} = 121,2.$$

Pratiquement, cet oxygène consommé a été

$$96,4 + 75,4 - 50,3 = 121,5.$$

L'azote restant représente la somme de l'azote qui revient aux gaz analysés et de l'azote apporté par l'air ajouté. L'azote qui se rapporte aux gaz est donc

$$343,1 - 286,9 = 56,2,$$

L'azote théorique est

$$144,9 - 51,1 - 37,9 = 55,9.$$

La différence $56,2 - 55,9 = 0,3$ multipliée par $0,3187$ représente l'erreur de fermeture de l'analyse en centimètres cubes. Cette erreur est donc à peu près de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube.

Multiplions maintenant les nombres (a) par $\alpha = 1533$; nous obtiendrons les corrections à retrancher des nombres ci-dessus pour éliminer la poudre picratée et l'air. Nous aurons ainsi

	CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
	41,6	110,9	51,1	37,9	56,0
Corrections	— 1,9	— 0,2	0	— 0,4	— 2,9
Différences	39,7	110,7	51,1	37,5	53,1

Exprimons ces différences en centièmes; nous aurons les proportions centésimales suivantes :

	CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
En centièmes . .	13,6	37,9	17,5	12,8	18,2

Les dosages du carbone libre, de l'ammoniaque, de l'eau et de l'azote fixé au carbone ont donné les nombres suivants :

	I.	II.	Moyenne.
Eau	0 ^{gr} , 4193	0 ^{gr} , 4242	0 ^{gr} , 4218
Carbone	1 ^{gr} , 1226	1 ^{gr} , 1207	1 ^{gr} , 1217
Ammoniaque			0 ^{gr} , 0209
Azote total du résidu charbonneux			0 ^{gr} , 0741

Il faut retrancher du poids d'eau trouvé :

- 1° 0,0209^{gr} d'ammoniaque fixée dans les tubes desséchants;
- 2° 0,0090 d'eau provenant de la décomposition du bicarbonate de potassium.
- 3° 0,0221 d'eau provenant de la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque.

4° 0,0083 d'eau provenant de la poudre picratée et de l'air, en tout 0^{gr}, 0603.

Reste 0^{gr}, 3615.

Retranchons de l'azote total l'azote ammoniacal, soit 0^{gr}, 0172; il reste 0^{gr}, 0569 pour l'azote fixé au carbone.

Soit β le nombre par lequel il faut multiplier la formule chimique $C^9H^9Az^3O^6$ du trinitrotriméthylbenzène pour que les nombres trouvés à l'analyse des gaz, exprimés en centièmes, représentent des nombres correspondants de molécules; 255 étant le poids moléculaire du trinitrotriméthylbenzène, le coefficient de H^2O sera

$$\beta \frac{0,3615 \cdot 255}{18,6,400} = 0,8002 \beta.$$

Nous calculons de même les coefficients de AzH^5CO^3 , de C et de l'azote fixé au carbone et nous écrivons finalement la formule de décomposition

$$\begin{aligned} \beta C^9H^9Az^3O^6 &= 0,0490 \beta AzH^5CO^3 + 3,7244 \beta C \\ &+ 0,1619 \beta Az + 0,8002 \beta H^2O + 13,6 CO^2 + 37,9 CO \\ &+ 17,5 CH^4 + 12,8 H^2 + 18,2 Az^2. \end{aligned}$$

De là on déduit par identification des deux membres les valeurs de β

$$13,20, \quad 13,38, \quad 13,03, \quad 12,88, \quad \dots$$

d'où en moyenne

$$\beta = 13,12.$$

Nous prendrons donc comme équation de décomposition

$$\begin{aligned} 13,12 C^9H^9Az^3O^6 &= 13,6 CO^2 + 37,9 CO + 17,5 CH^4 + 12,8 H^2 \\ &+ 18,2 Az^2 + 10,5 H^2O + \underline{48,9 C} + \underline{1,1 Az^2} + 0,6 AzH^5CO^3. \end{aligned}$$

Rapprochons la composition élémentaire du deuxième

membre de celle du premier pour avoir une mesure de l'approximation obtenue. Nous aurons :

	Théorie.	Trouvé.	Différences.
C.....	42,4	42,7	+0,3
H.....	3,5	3,6	+0,1
Az.....	16,5	16,5	0
O.....	37,6	37,2	-0,4

Je prends maintenant le trinitrobenzène comme exemple d'une décomposition pour laquelle l'eau n'a pas été dosée.

Trinitrobenzène. — Poids employé : 4^{gr},950. Volume gazeux total : $v_0 = 4193^{\text{cm}^3}$.

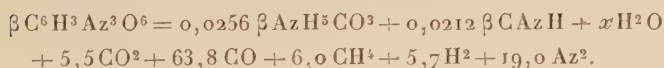
Les analyses des gaz donnent, en centièmes, après la correction due à la poudre picratée et à l'air :

CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
5,5	63,8	6,0	5,7	19,0

Le carbone libre est négligeable. L'ammoniaque et l'acide cyanhydrique sont en moyenne :

AzH ³	0 ^{gr} ,0101
CAzH.....	0 ^{gr} ,0133

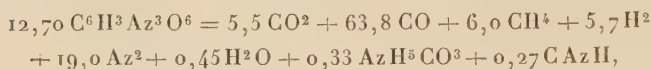
Nous écrivons alors comme plus haut :



On déduit de là, par identification des deux membres, quatre relations entre β et x . Ces relations, traitées par la méthode des moindres carrés, donnent :

$$\beta = 12,70. \\ x = 0,15.$$

Nous prendrons alors comme équation de décomposition :



ce qui donne comme composition élémentaire :

	Théorie.	Trouvé.	Différences.
C.	33,8	33,6	—0,2
H.	1,4	1,4	0
Az.	19,7	20,0	+0,3
O.	45,1	45,0	—0,1

Voici maintenant, sans entrer dans le détail, les résultats pour les autres corps expérimentés.

Trinitrométhylbenzène symétrique. — Poids employé : 5^{gr},507. Volume gazeux total : $v_0 = 4313^{\text{cm}^3}$.

	CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
En centièmes....	9,5	52,9	8.9	10,0	18,7
Carbone libre	en moyenne			0,4060 ^{gr}	
Eau corrigée	»	»		0,1199	
Ammoniaque	»	»		0,0135	
Acide cyanhydrique »	»	»		0,0100	

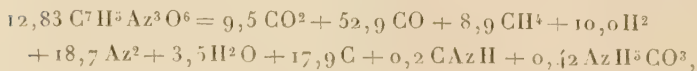
Les quatre valeurs de β sont

$$12,82, \quad 13,02, \quad 12,70, \quad 12,78,$$

d'où en moyenne

$$\beta = 12,83,$$

ce qui donne comme équation de décomposition :



et comme composition élémentaire :

	Théorie.	Trouvé.	Différences.
C.....	37,0	37,1	+0,1
H.....	2,2	2,2	0
Az.....	18,5	18,4	-0,1
O.....	42,3	42,3	0

Trinitrodiméthylbenzène. — Poids employé : 6^{gr}, 090.

Volume gazeux total : $v_0 = 4300^{\text{cm}^3}$.

	CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
En centièmes...	13,6	42,8	13,4	10,3	19,9

Carbone libre en moyenne.....	0,8152 ^{gr}				
Eau corrigée	»		0,2610		
Ammoniaque	»		0,0170		
Acide cyanhydrique	»		négligeable.		

Les quatre valeurs de β sont :

$$13,24, \quad 13,13, \quad 13,44, \quad 13,19,$$

d'où, en moyenne,

$$\beta = 13,25,$$

ce qui donne comme équation de décomposition :

$$\begin{aligned} &13,25 \text{ C}^8 \text{ H}^7 \text{ Az}^3 \text{ O}^6 \\ &= 35,6 \text{ C} + 7,6 \text{ H}^2 \text{ O} + 0,5 \text{ Az H}^5 \text{ CO}^3 + 13,6 \text{ CO}^2 \\ &\quad + 42,8 \text{ CO} + 13,4 \text{ CH}^4 + 10,3 \text{ H}^2 + 19,9 \text{ Az}^2. \end{aligned}$$

et comme composition élémentaire :

	Théorie.	Trouvé.	Différences.
C.....	39,8	39,8	0
H.....	2,9	2,9	0
Az.....	17,4	17,7	+0,3
O.....	39,8	39,6	-0,2

Trinitrophénol. — Poids employé: 5^{gr},015. Volume gazeux total: $v_0 = 4156^{\text{cm}^3}$.

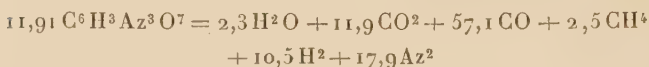
	CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
En centièmes...	11,9	57,1	2,5	10,5	17,9.

L'acide cyanhydrique, l'ammoniaque et le carbone libre sont négligeables. L'eau n'a pas été dosée. On la détermine comme on l'a fait pour le trinitrobenzène. On trouve :

$$\beta = 11,91,$$

$$x = 2,3,$$

ce qui donne comme équation de décomposition :



et comme composition élémentaire :

	Théorie.	Trouvé.	Différences.
C.....	31,4	31,5	+0,1
H.....	1,3	1,3	0
Az.....	18,3	18,4	+0,1
O	48,9	48,8	+0,1

Trinitrophènediol. — Poids employé: 5^{gr},278. Volume gazeux: total $v_0 = 4119^{\text{cm}^3}$.

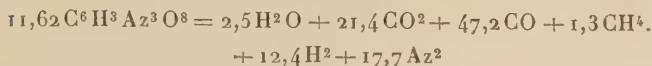
	CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
En centièmes...	21,4	47,2	1,3	12,4	17,7

L'acide cyanhydrique, l'ammoniaque et le carbone libre sont négligeables. L'eau n'a pas été dosée. On trouve, comme plus haut :

$$\beta = 11,62,$$

$$x = 2,5$$

d'où, l'équation de décomposition :



et la composition élémentaire :

	Théorie.	Trouvé.	Différences.
C.....	29,4	29,4	0
H.....	1,2	1,2	0
Az.....	17,1	17,4	+0,3
O.....	52,2	51,9	-0,3

Trinitrométhylphénol. — Poids employé: 5^{gr},696.
Volume gazeux total : $v_0 = 4777^{\text{cm}^3}$.

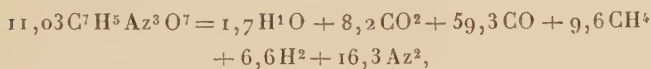
	CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
En centièmes...	8,2	59,3	9,6	6,6	16,3.

L'acide cyanhydrique, l'ammoniaque et le carbone libre sont négligeables. L'eau n'a pas été dosée. On trouve :

$$\beta = 11,03,$$

$$x = 1,7,$$

d'où l'équation de décomposition :



et la composition élémentaire :

	Théorie.	Trouvé.	Différences.
C.....	34,6	34,6	0
H.....	2,1	2,1	0
Az.....	17,3	17,0	-0,3
O.....	46,1	46,4	+0,3

Trinitroaminobenzène. — Poids employé : 5^{gr},295.

Volume gazeux total $v_0 = 4550^{\text{cc}}$.

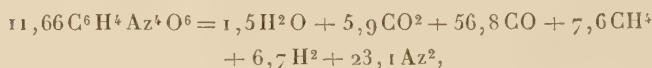
	CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
En centièmes...	5,9	56,8	7,6	6,7	23,1

L'acide cyanhydrique, l'ammoniaque et le carbone libre sont négligeables. L'eau n'a pas été dosée.

$$\beta = 11,66,$$

$$x = 1,5,$$

d'où l'équation de décomposition :



et la composition élémentaire :

	Théorie.	Trouvé.	Différences.
C.....	31,6	31,7	+0,1
H.....	1,8	1,8	0
Az.....	24,6	24,3	-0,3
O.....	42,1	42,2	+0,1

Acide trinitrobenzoïque. — Poids employé : 5^{gr},091.

Volume gazeux total $v_0 = 4125^{\text{cm}^3}$.

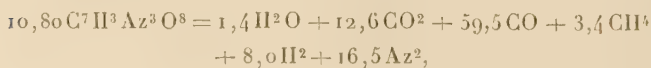
	CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
En centièmes...	12,6	59,5	3,4	8,6	16,5.

L'acide cyanhydrique, l'ammoniaque et le carbone libre sont négligeables. L'eau n'a pas été dosée.

$$\beta = 10,80,$$

$$x = 1,4,$$

d'où l'équation de décomposition :



et la composition élémentaire :

	Théorie.	Trouvé.	Différences.
C.....	32,7	32,6	— 0,1
H.....	1,2	1,2	0
Az.....	16,3	16,6	+ 0,3
O.....	49,8	49,6	— 0,2

Trinitrométhylbenzène dissymétrique. — Poids employé : 5^{gr},360. Volume gazeux total : $v_0 = 4206^{\text{cm}^3}$.

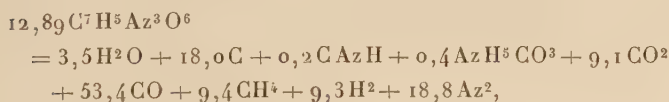
	CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
En centièmes....	9,1	53,4	9,4	9,3	18,8

Ces nombres se confondant sensiblement avec ceux obtenus pour le trinitrométhylbenzène symétrique, je n'ai pas jugé utile de doser l'eau, l'ammoniaque, l'acide cyanhydrique et le carbone libre. J'ai adopté les mêmes chiffres.

Les quatre valeurs de β ainsi trouvées sont :

$$\begin{array}{cccc} 12,94 & 13,11 & 12,77 & 12,73, \\ \text{en moyenne :} & & & \beta = 12,89, \end{array}$$

ce qui donne l'équation de décomposition :



et la composition élémentaire :

	Théorie.	Trouvé.	Différences.
C.....	37,0	37,3	+ 0,3
H.....	2,2	2,3	+ 0,1
Az.....	18,5	18,4	— 0,1
O.....	42,3	42,0	— 0,3

CHAPITRE III.

CHALEURS DE DÉCOMPOSITION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS.

Les chaleurs de décomposition, qui résultent des équations établies dans le Chapitre précédent et qui sont calculées ci-dessous sont identiques, en supposant l'eau liquide, à celles que l'on mesurerait directement en plongeant l'éprouvette dans un calorimètre et recueillant dans ce calorimètre la totalité de la chaleur dégagée par la combustion depuis l'inflammation jusqu'au retour à la température extérieure. Il m'a paru inutile de tenter de pareilles mesures directes. Les parois de l'éprouvette sont fort épaisses, 2^{cm},5 environ. Dans ces conditions, l'équilibre de température entre l'éprouvette et l'eau du calorimètre aurait été fort long à s'établir et la correction du refroidissement aurait, dès lors, pris une importance trop grande pour que les résultats eussent une précision suffisante. Je n'aurais obtenu ainsi que des vérifications vraisemblablement trop grossières.

Dans le calcul des chaleurs de décomposition, j'ai négligé l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique, mais j'ai tenu compte de l'eau et de l'acide carbonique faisant partie constitutive du bicarbonate d'ammoniaque. J'ai négligé également la petite quantité de chaleur négative qui se rapporte à la combinaison C^mAz^n relative à l'azote resté

fixé au carbone. Enfin, pour les corps dont la combustion laisse du carbone libre, j'ai attribué à chaque atome de carbone la chaleur négative $-3,35^{\text{cal}}$; ce carbone se présente en effet à l'état amorphe et toutes les chaleurs de formation sont comptées à partir du carbone diamant.

	Chaleurs de formation des deuxièmes membres des équations de décomposition ramenées à une molécule.			Chaleurs de décomposition sous pression constante.		
	— Eau		Chaleurs de formation moléculaires.	— Eau		
	liquide.	gazeuse.		liquide.	gazeuse.	
(<i>b</i> ₁) Trinitrobenzène.....	187,51	186,86	4,24	183,27	182,62	
(<i>t</i> ₁) Trinitrométhylbenzène sy- métrique	209,98	206,69	5,91	204,07	200,78	
(<i>x</i>) Trinitrodiméthylbenzène...	235,76	229,17	18,31	217,45	210,86	
(<i>m</i>) Trinitrotriméthylbenzène..	249,18	240,07	21,86	227,32	218,21	
(<i>p</i>) Trinitrophénol.....	236,72	234,63	50,22	186,50	184,41	
(<i>r</i>) Trinitrophènediol	296,91	294,56	109,25	187,66	185,31	
(<i>c</i>) Trinitrométhylphénol	238,32	236,62	54,06	184,26	182,56	
(<i>a</i>) Trinitroaminobenzène	195,64	194,27	15,24	180,40	179,03	
(<i>b</i> ₂) Acide trinitrobenzoïque...	269,21	267,81	96,11	173,10	171,70	
(<i>t</i> ₂) Trinitrométhylbenzène dis- symétrique.....	208,23	204,94	8,45	199,78	196,49	

Si les décompositions ont lieu sous volume constant, ce qui est le cas des expériences, les chaleurs dégagées sont un peu plus grandes. En calculant d'après les équations de décomposition les excès thermiques correspondants et les ajoutant aux nombres ci-dessus, on obtient les résultats suivants :

Chaleurs de décomposition
sous volume constant.

	Eau	
	liquide.	gazeuse.
(b_1)	187,78	187,17
(t_1)	208,53	205,42
(x)	221,73	215,51
(m)	231,68	223,07
(p)	191,29	189,31
(r)	192,58	190,35
(c)	189,44	187,83
(a)	185,29	184,00
(b_2)	178,39	177,06
(t_2)	204,22	201,12

Il est intéressant de déduire des données qui précèdent les pressions théoriques développées par la combustion. Je me servirai pour cela de la formule connue :

$$(1) \quad p = \frac{p_0 v_0 T}{273} \frac{\delta}{1 - \alpha_1 \delta}.$$

p_0 est la pression atmosphérique normale exprimée en kilogrammes par centimètre carré, v_0 le volume des gaz, exprimé en centimètres cubes et évalué à 0° et 760, produits par la combustion de 1^{er} de matière,

T la température absolue de la combustion,

δ le rapport du poids de matière brûlée à la capacité de l'éprouvette, ce poids étant exprimé en grammes et la capacité en centimètres cubes.

La quantité α_1 dépend à la fois du volume α' du résidu non gazeux produit par 1^{er} de matière et du covolume α des produits gazeux. M. Sarrau a déduit des expériences de M. Amagat que le rapport $\frac{\alpha}{v_0}$ est à peu près constant et

égal à 0,001, de sorte que

$$\alpha_1 = \alpha' + \frac{v_0}{1000}.$$

La formule (1) résulte immédiatement de l'équation des fluides, modifiée par Van der Vaals et Clausius et réduite à son premier terme.

Je calcule successivement les différents éléments de cette formule.

I. *Calcul de v_0 .* — Soient e le poids moléculaire de l'un des corps brûlés et n le nombre de molécules de l'un des produits de la combustion. On a immédiatement, pour chaque corps, en se servant des équations de décomposition, rapportées à 8 molécules,

$$8ev_0 = 22320 \sum n,$$

$\sum n$ représentant la somme des coefficients du deuxième membre de l'équation de décomposition correspondante. Voici le Tableau des valeurs de v_0 ainsi calculées. J'ai ajouté les valeurs de v_0 qui se rapportent au cas où l'eau est supposée liquide :

	v_0 (eau gazeuse).	v_0 (eau liquide).
	cm ³	cm ³
(b_1).	834,1	827,8
(t_1).	799,4	767,9
(x).	754,8	694,6
(m).	745,7	667,8
(p).	837,2	817,7
(r).	803,5	784,4
(c).	847,8	833,1
(a).	851,7	839,0
(b_2).	815,5	804,2
(t_2).	796,4	763,9

En multipliant les nombres de la dernière colonne par les poids correspondants de matière brûlée, employés lors de l'analyse des gaz, on obtiendra les valeurs théoriques des volumes gazeux produits. Je rapproche ces valeurs de celles obtenues expérimentalement au gazomètre. Les différences doivent représenter le volume gazeux qui correspond à la poudre picratée et à l'air.

Théoriquement, d'après l'équation que nous avons admise pour représenter l'ensemble de la poudre picratée et de l'air, ce volume gazeux est $78^{\text{cm}^3}, 1$:

	Volumes gazeux		Différences.
	théoriques.	expérimentaux.	
	cm^3	cm^3	cm^3
(b_1)	4097,6	4193,1	95,5
(t_1)	4228,8	4312,6	83,8
(x)	4230,1	4300,2	70,1
(m)	4273,9	4331,5	57,6
(p)	4100,8	4156,1	55,3
(r)	4140,1	4119,3	—20,8
(c)	4745,3	4776,7	31,4
(a)	4442,5	4549,5	107,0
(b_2)	4094,2	4124,5	30,3
(t_2)	4094,5	4206,4	111,9

En écartant la différence anormale $-20,8$, qui est attribuable à une légère fuite de l'éprouvette pendant le refroidissement, la moyenne des différences est $71,4$, nombre qui s'écarte peu du nombre théorique.

II. *Calcul de T.* — Les recherches de MM. Berthelot et Vieille et celles de M. Le Chatelier ont montré que la chaleur spécifique des gaz n'est pas constante avec la température, mais qu'on peut la représenter sensiblement

par une expression linéaire :

$$c = a + bt.$$

Soient alors : q la chaleur de décomposition d'une molécule et n le nombre de molécules de l'un des produits de la décomposition; on aura

$$q = t \sum n a + \frac{t^2}{2} \sum n b,$$

équation dont la racine positive donnera t .

Dans ces relations, $a + bt$ représente la chaleur spécifique moléculaire à volume constant.

Je me suis servi, pour les calculs, des nombres suivants, donnés par M. Sarrau :

	$a.$	$\frac{b}{2}.$
H ² , Az ² , CO.....	4,8	0,001
H ² O(gaz), CO ²	6,2	0,0025
CH ⁴	7,5	0
C(amorphe).....	2,9	0

Je prends comme exemple le trinitrobenzène. Je mers des équations de décomposition données plus haut et je divise les résultats par 8 pour les ramener à une molécule. On a ainsi

$$\begin{aligned} \sum n a &= (3,58 + 12,01 + 40,19)4,8 \\ &+ (0,28 + 0,21 + 3,46 + 0,21)6,2 \\ &- 3,77 \cdot 7,5 = 321,8 \\ \frac{1}{8} 321,8 &= 40,2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum n b &= (3,58 + 12,01 + 40,19)0,001 \\ &+ (0,28 + 0,21 + 3,46 + 0,21)0,0025 = 0,06618. \end{aligned}$$

$$\frac{1}{8} 0,06618 = 0,0083$$

L'équation donnant t est alors

$$0,0083t^2 + 40,2t - 187170 = 0.$$

d'où l'on déduit

$$t = 2904^{\circ}$$

et

$$T = 273 + t = 3177^{\circ}.$$

On obtient, par des calculs semblables, les valeurs suivantes de t , de T et du produit $\frac{P_0 v_0 T}{273}$ pour les divers corps expérimentés :

t .	T .	$\frac{P_0 v_0 T}{273} (P_0 = 1,0333).$
$(b_1) \dots \dots 2904^{\circ}$	3177°	10030
$(t_1) \dots \dots 2840$	3113	9419
$(x) \dots \dots 2742$	3015	8614
$(m) \dots \dots 2617$	2890	8157
$(p) \dots \dots 2675$	2948	9342
$(r) \dots \dots 2526$	2799	8512
$(c) \dots \dots 2576$	2849	9142
$(a) \dots \dots 2678$	2951	9513
$(b_2) \dots \dots 2391$	2664	8223
$(t_2) \dots \dots 2818$	3091	9318

III. *Calcul de δ et de α_1 .* — δ est égal au rapport du poids de matière brûlée à la capacité de l'éprouvette qui est de 22^{cm^3} . Lorsque la combustion ne produit pas de carbone libre, α_1 se réduit à $\frac{v_0}{1000}$. Lorsqu'elle en produit, il faut, pour calculer α_1 , ajouter à $\frac{v_0}{1000}$ le volume occupé par le carbone libre. M. Sarrau admet comme volume spécifique (en centimètres cubes) de C (en grammes) le nombre 8. Prenons le trinitrométhylbenzène. Nous trouvons 11,15 C dans le deuxième membre de l'équation de

décomposition. Le volume du carbone est alors 11,15.8. Ce volume correspond à un poids de matière égal à 227.8; pour l'unité de poids, le volume est donc

$$\alpha' = \frac{11,15}{227} = 0,049.$$

Voici les diverses valeurs de δ et de α_1 :

	δ_1	α_1
(b_1)	0,225	0,834
(t_1)	0,250	0,799 + 0,049 = 0,848
(x)	0,277	0,755 + 0,089 = 0,844
(m)	0,291	0,746 + 0,117 = 0,863
(p)	0,228	0,837
(r)	0,240	0,804
(c)	0,259	0,848
(a)	0,241	0,852
(b_2)	0,231	0,816
(t_2)	0,244	0,796 + 0,049 = 0,845

Les valeurs de p , exprimées en kilogrammes par centimètre carré, déduites de tous les nombres qui précèdent, sont alors les suivantes :

(b_1)	2780
(t_1)	2988
(x)	3115
(m)	3171
(p)	2633
(r)	2531
(c)	3036
(a)	2884
(b_2)	2340
(t_2)	2864

Il y a lieu de remarquer que la chaleur spécifique du

méthane n'est pas connue en fonction de la température. M. Le Chatelier admet pour lui la même expression que pour CO_2 , tandis que nous avons pris la constante admise par M. Sarrau. En fait, les deux hypothèses donnent des résultats peu différents, lorsque la proportion du méthane formé n'est pas très grande. Pour le trinitrotriméthylbenzène, qui est celui de tous les corps étudiés produisant le plus de méthane, la substitution de l'hypothèse de M. Le Chatelier à celle de M. Sarrau abaisse T de 140 degrés et p de 160 kilogrammes.

L'expression théorique des pressions suppose essentiellement que la combustion est instantanée, ou, si l'on veut, que l'enceinte dans laquelle elle se fait est imperméable à la chaleur. Cette condition n'est jamais remplie et les pressions théoriques ne peuvent concorder avec les pressions réellement développées que pour ceux des corps expérimentés dont la décomposition est très rapide.

En utilisant le dispositif de MM. Sarrau et Vieille, qui permet de comparer le mouvement d'un piston, mobile sous l'influence des gaz développés par la combustion, à celui d'un diapason vibrant, les deux mouvements étant enregistrés sur un cylindre enfumé animé d'une grande vitesse de rotation, j'ai trouvé, d'une manière générale, que la durée de la combustion est d'autant plus courte que le corps brûlé contient moins de carbone. C'est ainsi que, de quelques dix-millièmes de seconde pour le trinitro-phénediol, la durée de la combustion atteint à peu près un centième de seconde pour le trinitrodiméthylbenzène et le trinitrotriméthylbenzène. On doit donc diminuer, parallèlement à cette durée, les pressions théoriques ci-

dessus calculées. Mais il est difficile de traduire en chiffres cette diminution.

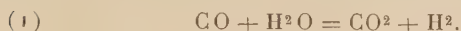
Une question importante se pose maintenant. Il est certain que les gaz formés dans l'éprouvette au moment même de la combustion, restant soumis pendant une durée, qui est très courte d'une façon absolue, mais qui est plus ou moins longue relativement, à de hautes températures et à de hautes pressions, réagissent les uns sur les autres et donnent lieu à des phénomènes plus ou moins marqués de décompositions mutuelles et d'arrangements nouveaux de leurs éléments. Il est logique de dire, *a priori*, que ces phénomènes seront d'autant plus marqués que la durée de la combustion sera plus longue.

Prenons d'abord les données qu'on possède à ce sujet. MM. Sarrau et Vieille ont fait des expériences très étendues sur le mode de décomposition en vase clos des celluloses nitrées et de l'acide picrique. Les conclusions de leurs recherches sont les suivantes :

D'une manière générale, lorsque δ augmente, les proportions de l'acide carbonique et de l'hydrogène augmentent, tandis que celles de l'oxyde de carbone et de l'eau diminuent. Le formène n'apparaît que pour des valeurs de δ assez élevées, 0,2 environ ; à partir de cette limite, le taux de ce gaz, toujours très faible pour le coton-poudre, croît sensiblement avec la pression pour l'acide picrique, les picrates et les celluloses peu nitrées.

MM. Sarrau et Vieille montrent que deux réactions principales régissent la transformation progressive de l'équilibre chimique. La première réaction transforme l'oxyde de carbone en acide carbonique aux dépens de la

vapeur d'eau, dont l'hydrogène devient libre.

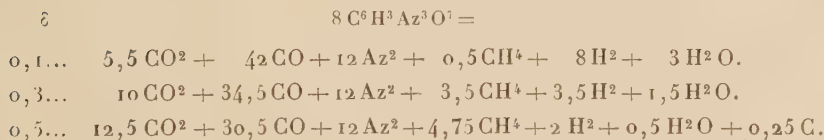


La seconde se manifeste lorsque la première réaction a déjà suffisamment diminué le taux de la vapeur d'eau et enrichi le mélange en hydrogène libre, ou lorsque le produit brûlé est assez peu oxygéné par lui-même pour ne fournir la vapeur d'eau qu'en faible quantité. Elle consiste dans la production du formène :



La première réaction a un très grand degré de généralité. La seconde ne devient importante que dans la décomposition des matières relativement peu riches en oxygène.

MM. Sarrau et Vieille donnent, comme résultats de leurs analyses sur les produits de la décomposition de l'acide picrique, les équations suivantes :



Si l'on compare les modes de décomposition extrêmes, on voit que 2,5 molécules de CO ont été transformées en CO² aux dépens de la vapeur d'eau et que 9 molécules de ce même gaz ont disparu par le fait de la seconde réaction.

Les réactions dont dépend l'abaissement du taux de l'oxyde de carbone sont exothermiques; la première dégage peu de chaleur, 10 calories environ par molécule d'oxyde de carbone transformé en acide carbonique; elle

ne modifie pas, d'autre part, le volume des gaz produits, l'eau étant considérée comme gazeuse. La seconde réaction réduit à moitié le volume gazeux sur lequel elle s'opère; la chaleur dégagée est considérable et atteint 61 calories par molécule d'acide carbonique formé. Par l'une et l'autre réaction, la transformation tend donc vers le dégagement de chaleur maximum.

Cherchons, d'après les équations relatives à l'acide picrique rapportées ci-dessus, la limite vers laquelle tend le mode de décomposition, lorsque δ tend vers 0. CH^4 tend manifestement vers 0. Faisons donc CH^4 nul; conformément à la relation (2) prise en sens inverse, nous devons en même temps diminuer d'une demi-unité le coefficient de CO^2 et accroître d'une unité les coefficients de CO et de H^2 . Il viendra ainsi :



Lorsque δ diminue, CO^2 diminue par le fait de la réaction (1) prise en sens inverse; mais il n'est pas possible d'assigner une limite à cette diminution. Toutefois, nous voyons qu'elle paraît devoir être peu importante. Appliquons donc une seule fois l'équation (1). Il restera :



Le mode de décomposition ainsi établi doit peu différer de la limite cherchée. Essayons de déterminer à quelles conditions se rapporte cette limite.

Pendant la durée de la combustion, les parois de l'éprouvette absorbent une partie de la chaleur due à la réaction. L'effet de ce refroidissement est d'autant plus

grand que la masse gazeuse est moindre par rapport à la surface intérieure du vase qui la renferme, et, comme cette masse est sensiblement mesurée par le poids de matière brûlée, l'effet du refroidissement ne dépend, pour une même éprouvette, que du rapport $\frac{1}{\delta}$ et varie dans le même sens que ce rapport.

Donc, à mesure que δ augmente, le refroidissement diminue relativement et les gaz d'abord formés restent plus longtemps soumis à leurs actions mutuelles à haute température et sous des pressions élevées. En même temps, la masse gazeuse augmente, tout en occupant un même volume, et le rapprochement des molécules gazeuses devient plus intime. Pour ces deux raisons, les réactions ultérieures doivent devenir plus faciles et plus actives.

Au contraire, à mesure que δ diminue, la masse gazeuse est moins abondante, le refroidissement plus important et plus rapide, les molécules sont de moins en moins rapprochées et les phénomènes de décompositions mutuelles et d'arrangements moléculaires nouveaux doivent être progressivement moins marqués.

Il résulte de cette discussion que c'est pour les valeurs élevées de δ qu'on devra trouver les plus grands écarts entre les produits refroidis et ceux qui s'étaient formés au moment même de la combustion proprement dite.

Pour les petites valeurs de δ , au contraire, ces écarts seront d'autant plus petits que δ sera plus petit et tendront vers 0 en même temps que δ . La limite que nous avons cherchée plus haut doit donc représenter ce qu'on pourrait appeler le mode véritable de décomposition, tel qu'il s'établit d'emblée et qui persisterait si les produits

formés pouvaient être, par quelque artifice, en quelque sorte figés dans l'état où ils se sont formés.

On arrive ainsi à cette conclusion que le mode de décomposition des dérivés trinitrés expérimentés est unique, caractéristique de chacun d'eux et indépendant de δ , et que les variations qu'il éprouve en même temps que δ sont dues à des réactions ultérieures dépendant uniquement des conditions de l'expérience.

Il n'est pas possible, dans la pratique, sans changer le mode expérimental, de s'approcher très près de la limite cherchée. Pour de faibles valeurs de δ , en effet, le régime de la décomposition se modifie et se transforme en une combustion lente, assimilable à une sorte de distillation et caractérisée par une production abondante de bioxyde d'azote. Le fait a été établi par MM. Sarrau et Vieille en étudiant les produits de la décomposition par inflammation, sous la pression atmosphérique, de la nitroglycérine et des celluloses nitrées. Ce régime spécial de décomposition s'établit d'ailleurs plus facilement pour les composés azotés peu riches en oxygène. Je l'ai reproduit en particulier en traitant, dans une éprouvette de grande capacité, quelques grammes d'une naphtaline trinitrée. La valeur de δ était à peu près 0,015; à l'ouverture de l'éprouvette, d'abondantes fumées rouges d'hypoazotite se sont dégagées de l'appareil.

J'ai cherché à tourner la difficulté. J'ai pensé que, si l'on provoquait dans un récipient de grande capacité la décomposition quasi instantanée d'un dérivé trinitré, employé sous un faible poids, par l'intermédiaire d'une petite quantité de fulminate de mercure, on réaliserait,

grâce à la détente rapide des gaz, un éloignement moléculaire et un refroidissement brusques annulant ou tout au moins atténuant notablement les décompositions et recompositions ultérieures. Je me suis servi, à cet effet, d'une éprouvette massive en acier, d'une capacité de 325^{cm³} environ et munie de systèmes de fermeture et d'évacuation des gaz analogues à ceux des éprouvettes de 22^{cm³}, mais construite d'une façon beaucoup plus rustique. La matière à brûler était comprimée, à la façon ordinaire, sous forme de cylindres compacts de faible poids, dans l'axe desquels un canal était ménagé pour recevoir la petite quantité de fulminate de mercure et le dispositif d'allumage. L'ensemble était suspendu au milieu de l'éprouvette, de façon à former un solide géométriquement semblable au volume intérieur de l'éprouvette. En raison de la grande capacité de l'appareil et de l'importance des réactions qu'aurait provoquées l'oxygène de l'air, si l'on avait laissé l'appareil plein d'air, j'ai toujours rempli, avant chaque combustion, l'éprouvette d'azote.

On connaît, d'après les expériences de MM. Berthelot et Vieille, le mode de décomposition du fulminate de mercure, qui est le suivant :



Avec cette donnée et la connaissance du poids de fulminate de mercure employé et du volume de l'azote introduit dans l'appareil, il est facile d'évaluer, pour chaque combustion, la part qui revient uniquement au corps expérimenté.

J'ai choisi, dans la série des dérivés trinitrés étudiés,

pour les soumettre à ce mode spécial de décomposition, deux termes extrêmes, l'un, le trinitrotriméthylbenzène, qui est à la fois le plus carboné et le moins oxygéné; l'autre, le trinitrophènediol, qui est à la fois le plus oxygéné et le moins carboné. Le premier a été employé sous le poids de 6^{gr}, 400, le second sous le poids de 5^{gr}, 300. J'ai fait pour chacun de ces corps deux combustions et j'ai analysé, chaque fois, les gaz produits, exactement comme je l'avais fait pour les combustions ordinaires. Dans le cas du trinitrophènediol, en dehors de la poussière de mercure laissée par la décomposition du fulminate et de la petite quantité d'eau formée, les produits de la décomposition sont entièrement gazeux. Dans le cas du trinitrotriméthylbenzène, il reste un résidu solide, composé en majeure partie de carbone libre, mais contenant une forte proportion d'azote et d'hydrogène.

Il n'a pas été possible, avec cette éprouvette, de faire le dosage de l'eau produite. Le poids de l'appareil, 60^{kg} environ, et sa disposition ne s'y prêtent pas. Ce poids élevé rend d'ailleurs la manœuvre de l'appareil assez pénible; l'extraction des résidus solides est fort difficile et, malgré tout le soin apporté, je n'ai pu donner à ces expériences une précision égale à celle que j'ai obtenue couramment dans l'emploi de la petite éprouvette. Mais les résultats me paraissent tout à fait probants.

Trinitrophènediol. — Les analyses des gaz, après élimination de l'azote introduit et des produits de la décomposition du fulminate, ont donné les nombres suivants, en centièmes :

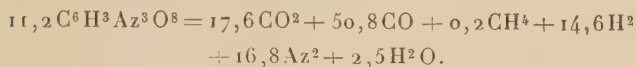
CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
17,6	50,8	0,2	14,6	16,8

On déduit de ces nombres, en suivant le mode de calcul habituel,

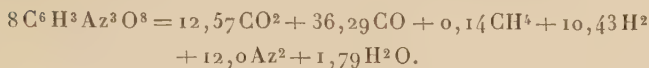
$$\beta = 11,2,$$

$$x = 2,5,$$

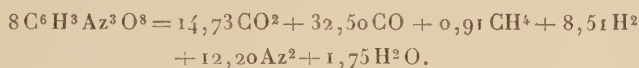
d'où l'équation de décomposition :



En la ramenant à huit molécules, elle devient :



Rapprochons l'équation analogue, déduite de la combustion dans la petite éprouvette,



On voit que, dans la première, le méthane est devenu négligeable, les proportions d'hydrogène et d'oxyde de carbone sont plus élevées que dans la seconde, l'acide carbonique est diminué. Il n'y a pas de différence pour l'eau; mais la proportion d'eau admise est déduite, dans la première équation, de nombres moins précis que dans la seconde, et il n'est pas possible de tirer de la comparaison des conclusions bien nettes.

Trinitrotriméthylbenzène. — Les analyses des gaz ont donné les nombres peu concordants :

		CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H ² .	Az ² .
En centièmes	I.	1,2	58,3	5,1	25,3	10,1
»	II.	1,5	58,6	3,1	27,4	9,3

Le dosage de l'ammoniaque et du carbone libre n'a pu être fait que pour la première combustion et d'une façon peu précise, pour les raisons indiquées plus haut. J'ai trouvé $0^{\text{sr}}, 044$ d' AzH^3 et $0^{\text{sr}}, 740$ de carbone.

Il n'est pas possible de déduire de ces données des équations de décomposition correctes, car il y a un déficit évident d'azote et d'hydrogène.

Si l'on admet le chiffre de carbone $0^{\text{sr}}, 740$, qui ne peut être que peu éloigné de la vérité, on est forcé de conclure que la combustion n'a pu produire qu'une quantité insignifiante d'eau. Si l'on admet un chiffre un peu plus fort, il est possible d'admettre la formation d'une certaine proportion d'eau, mais la proportion possible reste très faible et notablement inférieure à celle qui se produirait dans la petite éprouvette.

Les gaz formés accusent, comme on l'a dit, un déficit qui est à peu près :

Pour l'hydrogène, de $\frac{1}{6}$ de l'hydrogène total,

Pour l'azote, de $\frac{1}{4}$ de l'azote total.

Cet hydrogène et cet azote sont restés fixés au carbone à un état qu'il n'a pas été possible de déterminer.

Quoi qu'il en soit, on peut tirer des conclusions très certaines de ces expériences.

Comparativement au mode de combustion lente, les proportions d'acide carbonique, de méthane et de vapeur d'eau sont beaucoup plus faibles; elles sont devenues presque négligeables. Le taux de l'hydrogène est plus élevé, celui de l'oxyde de carbone est considérablement accru. On aperçoit bien nettement la tendance à un mode de

décomposition limite dans lequel l'acide carbonique, le méthane et la vapeur d'eau n'existeraient pas et qui se réduirait à la formation unique de carbone libre, d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'azote. Pour atteindre cette limite, il suffirait sans doute de remplacer l'éprouvette de 325^{cm}³ par une éprouvette de quelques litres de capacité.

Si les conclusions ci-dessus sont exactes pour le trinitrotriméthylbenzène, elles le sont aussi pour les trois autres carbures trinitrés. Nous savons d'ailleurs que, pour le trinitrobenzène, la combustion ne laisse pas de carbone libre; il suffit d'admettre qu'elle ne donne pas d'emblée de méthane, pour que le mode de décomposition soit fixé. Écrivons, en effet, l'équation sans méthane ni carbone :



Cette équation entraîne les suivantes :

$$\alpha + \beta = 6,$$

$$\gamma + \delta = \frac{3}{2},$$

$$2\alpha + \beta + \delta = 6,$$

d'où l'on déduit

$$\alpha = -\frac{3}{2} + \gamma,$$

$$\beta = \frac{15}{2} - \gamma,$$

$$\delta = \frac{3}{2} - \gamma;$$

α , β et δ doivent être positifs ou nuls. On doit donc avoir à la fois

$$-\frac{3}{2} + \gamma \geq 0,$$

$$\frac{3}{2} - \gamma \geq 0,$$

ce qui exige

$$\gamma = \frac{3}{2},$$

et, par suite,

$$\alpha = 0,$$

$$\delta = 0,$$

$$\beta = 6.$$

On a donc nécessairement

$$\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^6 = 6\text{CO} + \frac{3}{2}\text{H}^2 + \frac{3}{2}\text{Az}^2.$$

Ainsi, pour le trinitrobenzène, le mode de décomposition limite que nous avons prévu pour les carbures découle de la seule hypothèse que la combustion ne produit pas de méthane.

Pour tous les carbures, le mode de décomposition est fixé si l'on admet la décomposition limite ne produisant ni acide carbonique, ni méthane, ni vapeur d'eau. Ce mode de décomposition est nécessairement le suivant :

$$\text{C}^m\text{H}^{2n}\text{O}^p\text{Az}^{2q} = (m - p)\text{C} + p\text{CO} + n\text{H}^2 + q\text{Az}^2,$$

ce qui donne, pour les quatre carbures,

$$\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^6 = 6\text{CO} + \frac{3}{2}\text{H}^2 + \frac{3}{2}\text{Az}^2,$$

$$\text{C}^7\text{H}^5\text{Az}^3\text{O}^6 = \text{C} + 6\text{CO} + \frac{5}{2}\text{H}^2 + \frac{3}{2}\text{Az}^2,$$

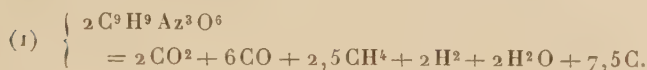
$$\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^6 = 2\text{C} + 6\text{CO} + \frac{7}{2}\text{H}^2 + \frac{3}{2}\text{Az}^2,$$

$$\text{C}^9\text{H}^9\text{Az}^3\text{O}^6 = 3\text{C} + 6\text{CO} + \frac{9}{2}\text{H}^2 + \frac{3}{2}\text{Az}^2.$$

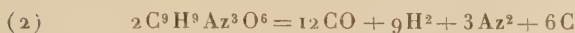
Nous sommes donc conduits à admettre que tel est le mode de décomposition primordial, et que la vapeur d'eau,

le méthane et l'acide carbonique, qu'on trouve après refroidissement, se sont formés par des réactions régulières entre les gaz d'abord produits.

Prenons pour exemple le trinitrotriméthylbenzène. Son équation de décomposition, dans le mode de combustion lente, peut s'écrire d'une façon très approchée



Le second membre de cette équation doit pouvoir se déduire du mode de décomposition primordial



par un ensemble de réactions régulières. Cherchons ces réactions. Admettons d'abord les deux réactions indiquées par MM. Sarrau et Vieille :



Si ces deux réactions étaient seules en jeu, le coefficient de CH^4 dans l'équation (1) serait nécessairement inférieur à celui de CO^2 ; or, il lui est supérieur. Il faut donc admettre une autre source de méthane. Il nous faut d'ailleurs aussi une source d'eau. Choisissons donc la relation suivante, qui est exothermique :



Le coefficient du carbone 7,5 dans l'équation (1) est supérieur au coefficient 6 de l'équation (2).

Nous prendrons la différence dans la relation suivante qui est encore exothermique :



A l'aide des relations (3), (4), (5) et (6), on passe facilement de l'équation (2) à l'équation (1).

Appliquons d'abord (6) :

$$3 \text{ CO} = 1,5 \text{ C} + 1,5 \text{ CO}_2.$$

Il viendra

$$(7) \quad 2 \text{ C}^9 \text{ H}^9 \text{ Az}^3 \text{ O}^6 = 9 \text{ CO} + 7,5 \text{ C} + 1,5 \text{ CO}_2 + 9 \text{ H}^2 + 3 \text{ Az}^2.$$

Multiplions maintenant (4) par α , (5) par β , (3) par γ et ajoutons chacune des équations ainsi obtenues à l'équation (7). Nous obtiendrons une équation qui, identifiée avec l'équation (1), donnera cinq relations nécessaires entre α , β et γ . Ces relations se réduisent d'ailleurs aux deux suivantes :

$$(8) \quad \begin{cases} \alpha + \beta = 2,5, \\ \alpha + \gamma = 0,5. \end{cases}$$

On peut se passer de l'équation (4), en prenant la solution

$$\begin{aligned} \alpha &= 0, \\ \beta &= 2,5, \\ \gamma &= 0,5. \end{aligned}$$

On peut se passer de l'équation (3), en prenant la solution

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,5, \\ \beta &= 2, \\ \gamma &= 0. \end{aligned}$$

Enfin, on peut se servir des trois équations à la fois en tenant compte des relations (8).

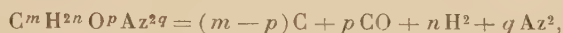
Parmi toutes les combinaisons possibles, comment faire un choix?

La chaleur totale développée par l'ensemble des réac-

tions en jeu est indépendante des valeurs attribuées à α , β et γ , pourvu qu'elles satisfassent aux relations (8), puisque nous partons d'un même état initial pour arriver à un même état final. Rien ne peut nous guider sur le choix à faire, qui reste arbitraire.

Nous admettrons donc pour la décomposition des carbures trinitrés le processus suivant :

D'abord, une décomposition initiale élémentaire suivant l'équation



puis des réactions ultérieures entre les produits d'abord formés, à mesure qu'ils se forment, conformes aux relations indiquées ci-dessus, et dont l'amplitude dépend des conditions mêmes de l'expérience, et, principalement de la durée de la combustion, de la vitesse du refroidissement et de l'état de rapprochement moléculaire des éléments en présence.

Une conséquence importante se déduit immédiatement de ces conclusions : c'est que, pendant la décomposition, l'oxygène brûle d'abord le carbone. Nous pouvons donc traiter comme les carbures ceux des dérivés trinitrés étudiés dont la molécule contient en oxygène le même nombre d'atomes qu'en carbone. Ce sont le trinitroaminobenzène, $C^6 H^1 Az^4 O^6$, et le trinitrométhylphénol, $C^7 H^5 Az^3 O^7$, dont la décomposition élémentaire sera dès lors la suivante :



Enfin, pour les dérivés trinitrés dont la molécule contient plus d'atomes d'oxygène que de carbone, tout le

carbone est d'abord brûlé en CO, et l'oxygène restant se répartit entre CO et H². Les produits de la décomposition élémentaire seront alors CO², CO, H², H²O, Az².

Écrivons, d'une manière générale, l'équation de décomposition qui résulte de cette conclusion :

$$C^m H^{2n} O^p Az^2 q = \alpha CO^2 + \beta CO + \gamma H^2 + \delta H^2 O + q Az^2,$$

Elle entraîne les relations nécessaires

$$\alpha + \beta = m,$$

$$\gamma + \delta = n,$$

$$2\alpha + \beta + \delta = p,$$

d'où l'on déduit :

$$\alpha = p - m - n + \gamma,$$

$$\beta = 2m - p + n - \gamma,$$

$$\delta = n - \gamma.$$

α , β et δ devant être positifs, on doit avoir :

$$\gamma < n \quad \text{et} \quad \gamma > m + n - p.$$

Il n'est donc pas possible de fixer le mode de décomposition, mais seulement de déterminer deux limites entre lesquelles il se trouve nécessairement compris.

Calculons, pour chaque corps, d'après le mode de décomposition limite, les éléments similaires à ceux que nous avons calculés au début de ce chapitre, c'est-à-dire v_0 , α_1 , T et $\frac{p_0 v_0 T}{273}$.

Nous pouvons grouper les cinq carbures trinitrés, le trinitroaminobenzène et le trinitrométhylphénol, dont la décomposition élémentaire est régie par l'équation générale :

$$C^m H^{2n} O^p Az^2 q = (m - p)C + pCO + nH^2 + qAz^2.$$

Nous aurons le Tableau suivant, dans lequel q désigne la chaleur de décomposition sous volume constant :

	q .	v_0 .	α_1 .	T .	$\frac{p_0, v_0 T}{273}$.
b_1).....	157,51	943	0,943	2695	9619
(t_1)	153,06	983	1,018	2395	8916
(x)	137,88	1019	1,085	2037	7856
(m)	131,55	1050	1,144	1822	7245
(c)	134,93	1010	1,010	2118	8100
(a)	147,08	979	0,979	2397	8880
(t_2)	150,52	983	1,018	2368	8808

Dans la décomposition du trinitrophénol, du trinitro-phénediol et de l'acide trinitrobenzoïque, le volume gazeux produit est proportionnel à la somme

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta + q = m + n + q.$$

Il est indépendant du mode de décomposition.

La chaleur spécifique du second membre de l'équation de décomposition se ramène facilement à l'expression :

$$(p - m)(6,2t + 0,0025t^2) + (2m - p + n + q)(4,8t + 0,001t^2).$$

Elle est également indépendante du mode de décomposition.

γ doit être compris :

Pour le trinitrophénol, entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$;

Pour le trinitrophénediol, entre 0 et $\frac{3}{2}$;

Pour l'acide trinitrobenzoïque, entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$,

ce qui donne les équations de décomposition limite :

$$\begin{aligned}
 (p) \dots\dots\dots C^6H^3Az^3O^7 &= \begin{cases} 6CO + \frac{1}{2}H^2 + H^2O + \frac{3}{2}Az^2, \\ CO^2 + 5CO + \frac{3}{2}H^2 + \frac{3}{2}Az^2, \end{cases} \\
 (r) \dots\dots\dots C^6H^3Az^3O^8 &= \begin{cases} \frac{1}{2}CO^2 + \frac{11}{2}CO + \frac{3}{2}H^2O + \frac{3}{2}Az^2, \\ 2CO^2 + 4CO + \frac{3}{2}H^2 + \frac{3}{2}Az^2, \end{cases} \\
 (b_2) \dots\dots\dots C^7H^3Az^3O^8 &= \begin{cases} 7CO + \frac{1}{2}H^2 + H^2O + \frac{3}{2}Az^2, \\ CO^2 + 6CO + \frac{3}{2}H^2 + \frac{3}{2}Az^2. \end{cases}
 \end{aligned}$$

Calculons, pour chaque corps, les éléments qui se rapportent aux deux limites. Nous aurons :

		q .	v_0 .	α_1 .	T_0 .	$\frac{p_0 v_0 T}{273}$.
(p)	$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = \frac{1}{2} \dots \\ \gamma = \frac{3}{2} \dots \end{array} \right.$	169,83	877	0,877	2697	895,4
		179,73	877	0,877	2797	9287
(r)	$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = 0 \dots \\ \gamma = \frac{3}{2} \dots \end{array} \right.$	174,05	820	0,820	2620	8134
		188,90	820	0,820	2765	8585
(b_2)	$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = \frac{1}{2} \dots \\ \gamma = \frac{3}{2} \dots \end{array} \right.$	150,61	868	0,868	2334	7664
		160,51	868	0,868	2434	7994

J'ai dit plus haut que la durée de la combustion dans la petite éprouvette est d'autant plus courte que le corps brûlé est moins riche en carbone, ou, pour mieux préciser, que le rapport du carbone à l'oxygène est plus petit. Ce rapport est, pour les corps étudiés, minimum pour le trinitrophènediol. C'est donc pour ce corps que le mode de décomposition élémentaire doit le moins différer du mode de combustion lente. Il devra en être de même, mais à un moindre degré, pour le trinitrophénol et l'acide trinitrobenzoïque. Les équations de décomposition lente se placent en effet assez bien entre les équations limites que nous venons d'établir.

Pour le trinitrophènediol, l'équation déduite de la combustion rapide dans la grande éprouvette diffère très peu de la moyenne des deux limites ci-dessus. Nous avons déjà trouvé qu'elle différerait peu de l'équation relative à la combustion lente.

Il semble qu'on s'écartera peu de la réalité en admettant pour mode de décomposition élémentaire celui qui correspond à la moyenne des deux limites, c'est-à-dire :



RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

En résumé :

J'ai déterminé les chaleurs de formation de quelques dérivés trinitrés aromatiques, en m'efforçant d'atteindre la plus grande précision possible, compatible avec les appareils dont je disposais.

Les chaleurs de formation que j'ai obtenues sont fonctions de la valeur adoptée pour la chaleur de combustion de la naphthaline. J'ai choisi la moyenne donnée par M. Berthelot comme résultant d'un grand nombre de déterminations distinctes, soit $q_n = 9692^{\text{cal}},6$ à volume constant pour 1^{gr} ; les expériences m'ont donné en moyenne, pour la valeur en eau de l'appareil calorimétrique, l'expression

$$M = 0,2819 q_n - K,$$

de sorte que, si la valeur de q_n n'est pas tout à fait exacte et doit être accrue d'une petite quantité η , la valeur de M que j'ai admise ($M = 503,4$) doit être accrue de la petite quantité ε , telle que

$$\varepsilon = 0,282 \eta.$$

Il suffit d'ajouter ε aux valeurs en eau totales indiquées pour chaque combustion, pour corriger les résultats et les accorder avec la valeur corrigée de q_n .

Toutes les substitutions faites dans la molécule du trinitrobenzène par l'introduction des groupes CH^3 , OH , AzH^2 ,

COOH, accroissent la chaleur de formation, mais on ne constate pas de gradation régulière entre les termes successifs qui se rapportent à une même substitution répétée. Cette gradation ne s'observe d'ailleurs pas dans les carbures, phénols, etc. correspondants non nitrés.

Pour l'étude du mode de décomposition en vase clos, j'ai cherché d'abord à me placer dans des conditions comparables au point de vue de l'état de condensation des produits formés, en choisissant les poids de matière à brûler de façon à réaliser dans l'éprouvette à combustion des pressions du même ordre de grandeur. Les valeurs des pressions théoriques, déduites des expériences et corrigées pour tenir compte de la durée de la combustion, montrent que cette condition était suffisamment remplie.

De l'analyse des produits de la décomposition et des chaleurs de formation précédemment mesurées, j'ai déduit ainsi des chaleurs de décomposition comparables, se rapportant à un mode sensiblement uniforme de décomposition. Presque confondues pour le trinitrobenzène, le trinitrophénol, le trinitrophènediol, le trinitrométhylphénol et le trinitroaminobenzène, ces chaleurs de décomposition s'élèvent progressivement pour les carbures trinitrés en même temps que le nombre des groupes CH^3 . Il n'y a pas de différence considérable entre les deux trinitrométhylbenzène, le symétrique et le dissymétrique. Le minimum de la chaleur se rapporte à l'acide trinitrobenzoïque.

J'ai cherché, par des expériences spéciales, à déterminer vers quelle limite tend le mode de décomposition, lorsque les causes multiples qui font varier les proportions relatives des produits de la combustion tendent à disparaître.

J'ai déduit de ces expériences, pour chacun des corps étudiés, un mode de décomposition en quelque sorte spécifique et élémentaire. On peut conclure que chaque molécule se décompose suivant ce mode élémentaire et que les produits ainsi formés réagissent mutuellement, à mesure qu'ils se forment, suivant un petit nombre de réactions régulières, toutes exothermiques.

L'intensité de ces réactions dépend des conditions mêmes de l'expérience, et principalement de la durée de la combustion et de l'état de rapprochement moléculaire des éléments en présence; leur sens est tel qu'il y a tendance à un plus grand dégagement de chaleur totale.

Lu et jugé digne de la soutenance :

LE JURY :

PH. BARBIER, E. GOUY,
LÉO VIGNON.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Étude des gaz aux pressions et aux températures élevées.

Vu et approuvé :

LE DOYEN,
E. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer .

Lyon, le 9 novembre 1901.

LE RECTEUR,
GABRIEL COMPAYRÉ.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
31092 Quai des Grands-Augustins, 55.
